Chemie

Untersuchungen über die Jaffésche Reaktion

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der philosophischen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

von

Wilhelm Zimmermann
aus Köln

Bonn 1936

Druck: L. Neuendorff, Bonn, Kaiserstraße 42

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. ing. e. h. Paul Pfeiffer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Herrn Dr. W. Weise, dem Vorsteher der chemischen Abteilung im Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten zu Hamburg, danke ich für die Überlassung des Themas und eines Arbeitsplatzes in seiner Abteilung.

Es sei mir auch gestattet, Herrn Prof. Dr. Dr. ing. e. h. Paul Pfeiffer für die Annahme der Arbeit zu danken.

Inhaltsverzeichnis.

Teil A.

Seite

Einleitung 9

1. Nitrokörper und Methylenverbindung 10
   a) Der Nitrokörper und Alkali 10
   b) Die Methylenverbindung 12
   c) Die Kondensation 14
      Der Verlauf der Reaktion 14
      Vorbedingungen für den Eintritt der Reaktion 16
2. Anwendung auf bekannte Farbreaktionen 18
3. Spezielle Ergebnisse der eigenen Untersuchungen . 20

Teil B.

1. Die Methodik der Darstellung und der Untersuchung 25
2. Versuchsteil 33
   a) Analytische Ergebnisse 33
      Kondensationen mit Pikrinsäure 33
      1. Verbindung aus Pikrinsäure, Cyclohexanon und Metall 33
         Natriumsalz 33
         Bariumsalz 38
         Silbersalz 39
         Bleisalz 40
         Produkt der Behandlung mit Säure 40
         Kaliumsalz 42
      2. Verbindung aus Cyclohexylidencyclohexanon, Pikrinsäure und Metall 44
         Natriumsalz 44

3. Verbindung aus Pikrinsäure, Benzylcyanid und Metall 45
Natriumsalz 45
Bariumsalz 46
Silbersalz 47

4. Verbindung aus Pikrinsäure, Desoxybenzoin und Metall 47
Natriumsalz 47
Bariumsalz 49

5. Verbindung aus Dibenzylketon, Pikrinsäure und Metall 49
Natriumsalz 50
Bariumsalz 51

Kondensationen mit s-Trinitrobenzol 53

6. Verbindung aus Trinitrobenzol, Cyclohexanon und Metall 53
Natriumsalz 53
Bariumsalz 55
Silbersalz aus dem Natriumsalz 56
Produkt der Behandlung mit Säuren 56
Bromphenylhydrazon 57

Kaliumsalz 58
Silbersalz aus dem Kaliumsalz 60
Bromphenylhydrazon 61

Rubidiumhalz 61
Silbersalz aus dem Rubidiumsalz 64

Kondensationen mit m-Dinitrobenzol 65

7. Verbindung aus Dinitrobenzol, Phenol u. Metall 65
Natriumsalz 65
Bariumsalz 66
Produkt der Behandlung mit Säuren 66
Bromphenylhydrazon 67
Zinkstaubdestillation 68

8. Verbindung aus Dinitrobenzol, Dioxopiperazin und Metall 69
Natriumsalz 69
Bariumsalz 72
Silbersalz 72

9. Verbindung aus Nitrobenzol, Phenol und Metall 72
Natriumsalz 72

b) Qualitative Versuche 73

1. Aktive Methylen- und Methinverbindungen . 73
2. Andere Körper mit beweglichen Wasserstoffatomen 74
3. Versuche mit Phenolen 74
4. Versuche mit sekundären Alkoholen 74
5. Versuche mit Nitrokörpern 74
6. Reaktionen von Nitrokörpern mit ungesättigten Verbindungen 75
7. Versuche mit organischen Basen als Kondensationsmittel 75

Zusammenfassung 76

Literatur 77

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546416_0084

Einleitung.

Die Jaffésche Reaktion [1]) beruht auf der Rotfärbung, die eine alkalische Pikrinsäurelösung mit Kreatinin gibt. Zur Bestimmung von Kreatin und Kreatinin wird diese Reaktion in weitgehendem Umfange für physiologische und pathologische Fragestellungen gebraucht.

Die ersten Versuche, die Reaktion in chemischer Hinsicht zu klären, wurden von Greenwald [2–6]) in zahlreichen Arbeiten aus den Jahren 1924—1930 unternommen, der eine Formel (s. Tabelle Nr. 3) für das rote Reaktionsprodukt aufstellte. Seiner Meinung schloß sich Beck [9]) an, während Anslow und King [10]) eine andere Formel (s. Tabelle 3 auf Seite 19) — die Anlagerung der Enolform an die Nitrogruppe — wahrscheinlich machten. Da Greenwald [3]) Bindung an die Iminogruppe des Kreatinins annimmt, Weise und Tropp [11]) aber nachgewiesen haben, daß diese Gruppe für die Reaktion nicht in Frage kommt, muß die Greenwaldsche Formulierung ausscheiden. Zur weiteren Klärung der Konstitution der entstehenden roten Farbsalze wurde die vorliegende Arbeit unternommen.

Nach den Untersuchungen von Reißert [12]), Sasaki [13]), sowie Weise und Tropp [11]) ist die Jaffésche Reaktion der Spezialfall einer allgemeinen Reaktion zwischen aromatischen Nitrokörpern und Kohlenstoffverbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen. Weitere Arbeiten in dieser Richtung liegen von Janovski [14, 15]), Bittó [16]), Willgerodt [17]), Péronnet und Truhaut [18]), Bose [19]) und

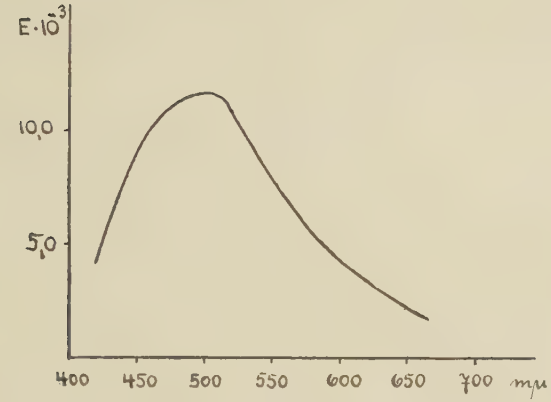
Goswami, Shaka und Mukerjee [20]) vor. Darum galt es zunächst ganz allgemein festzustellen, was bei der Einwirkung von Alkali auf Polynitrokörper und aktive Methylenverbindung geschieht. Diese Frage ist von Reißert [12]) untersucht, aber nicht gelöst worden. Er vermutet einen Kondensationsvorgang, bei dem eine Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung entsteht (s. Tabelle Nr. 3 auf Seite 19).

Teil A.

1. Nitrokörper und Methylenverbindung.

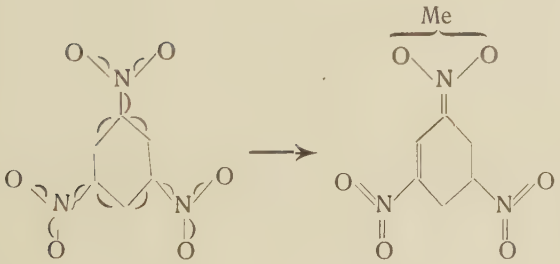
a) Der Nitrokörper und Alkali.

Zunächst war die Wirkung von Alkalimetallen auf einen Nitrokörper zu untersuchen. Lobry de Bruyn [21]) hatte sogar in siedendem Xylol keine Wirkung von metallischem Natrium auf s-Trinitrobenzol feststellen können. Meisenheimer [39]) fand, daß sich bei der Einwirkung von o-Dinitrobenzol in hydroxylfreiem Lösungsmittel auf fein verteiltes Kalium oder Natrium das Metall mit einer tiefdunkelroten Schicht überzieht. Ich beobachtete, daß m-Dinitrobenzol und s-Trinitrobenzol mit metallischem Natrium in Benzol farblos bleiben, dagegen in Pyridin, einem Körper höherer Dielektrizitätskonstanten, bei Zimmertemperatur intensiv rot werden. Die Absorption wurde quantitativ ausgemessen, die Extinctionskurve entspricht in ihrer charakteristischen Form den Chinolnitrosäuren (s. unten):



Absorptionskurve von s-Trinitrobenzol mit metallischem Natrium in Pyridin

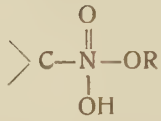
Figur 1.



Wahrscheinlich kann sich das Metall an die Nitrogruppe anlagern, wodurch die Doppelbindungen zwangsläufig festgelegt werden und eine typische Chinolnitrosäure entsteht (s. unten).

Über die Reaktion zwischen Nitrokörper und Alkali-Hydroxyd und -Alkoxylat liegen ausführliche Arbeiten von Jackson und seiner Schule[23-34]), Meisenheimer[35-39]), Lobry de Bruyn[22]), Busch und Kögel[10]), Giua[11]) und Hantzsch und Mitarbeiter[42-47]) vor, die zu eindeutigen und übereinstimmenden Ergebnissen geführt haben. Hantzsch[45]) hat

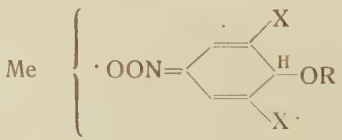
daraufhin seine frühere Formulierung als „Nitroestersäure“ (s. a. Anm.):



aufgegeben und sich der Meisenheimerschen Ansicht [35]) angeschlossen.

Offenbar sind aber gerade diese Arbeiten von den bisherigen Untersuchern der Jaffé schen Reaktion nicht berücksichtigt worden,

Reaktionsfähig sind nach Meisenheimer [35, 37]) alle tertiären, α-ungesättigten Nitrokörper; sie können alkoholische Kalilauge addieren. Bei aromatischen Nitrokörpern tritt diese Fähigkeit wieder hervor, wenn man durch geeignete Substitution den Ausgleich der Partialvalenzen vermindert und so die Reaktionsfähigkeit an einem zur Nitrogruppe ortho- oder paraständigen Kohlenstoffatom erhöht. Dabei tritt das Metall an die Nitrogruppe, die Hydroxyl- bzw. Alkoxylgruppe in den Kern. Diese Chinolnitrosäuren (s. Formel) sind als erste Zwischenkörper bei der Jafféschen Reaktion anzunehmen.



X = negativierender Substituent.

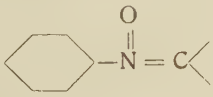
b) Die Methylenverbindung.

Es handelte sich nun weiter darum festzustellen, in welcher Weise die Methylenverbindung in die Reaktion eintritt. Weise und Tropp [11])

Anm. Einige Jahre später diskutierte allerdings noch Baudisch [45]) eine im Grunde ganz ähnliche Formel.

und Reissert[12]) nehmen eine Kondensation am Kohlenstoffatom an, während Anslow und King[10]) und Jackson und Earle[33]) eine Enolform und Bindung über den Sauerstoff vorschlagen. Die Annahme einer Enolisierung läßt sich aber nicht mit der positiven Reaktion der folgenden, von Weise und Tropp[11]) untersuchten Verbindungen vereinbaren: Benzylcyanid, Nitromethan, Phenylnitromethan, Diazomethan, p-Allylanisol, p-Propenylanisol, Cyclopentadien, Inden, Fluoren, ebensowenig mit der von Hantzsch[15]) dargestellten Verbindung aus zwei Mol. s-Trinitrobenzol und einem Mol. Aceton. Durch die Darstellung von Hydrazonen wird in dieser Arbeit bewiesen, daß die Reaktionsprodukte noch freie Ketogruppen enthalten.

Eine Doppelbindung am Kohlenstoffatom, etwa in der Art, daß analog der Reaktion zwischen Nitrosokörper und Metylenverbindung ein Nitron:



entsteht, kommt nicht in Frage, da auch Methingruppen positiv reagieren, z. B.: Benzalacetophenon, Dibrombenzylacetophenon (eigene Unters.), 5-Methylhydantoin, Nitrophenyläthylen, Diazoessigester, Zimtaldehyd (Weise und Tropp[11])), 5-Benzylkreatinin (Greenwald[3])), Anhydride höherer Aminosäuren (Abderhalden[49])) Acrolein, Crotonaldehyd (Bittó[16])), Isobutylaldehyd (Péronnet und Truhaut[18])), Citral (Goswami, Shaha und Muherjee[20])).

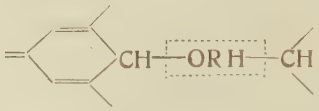
Es bleibt also für eine Kondensation nur noch die einzige Möglichkeit, daß ein Wasserstoffatom ersetzt wird, das am Kohlenstoffatom der Methylengruppe steht. Die Nitrokomponente kann sich demnach nur über eine einfache Bindung an dieses Kohlenstoffatom unmittelbar heften.

c) Die Kondensation.

Der Verlauf der Reaktion:

Bei einer Vereinigung der drei Komponenten kann eine tiefgreifende Veränderung nicht stattgefunden haben, denn erstens verläuft die Reaktion ohne Wärmetönung, zweitens lassen sich die Ausgangsstoffe unverändert und z. T. quantitativ wiedergewinnen. Gegen eine einfache Molekülverbindung spricht die Beständigkeit gegen Säuren und andere Agenzien. Es muß sich also um einen regelrechten Kondensationsvorgang handeln.

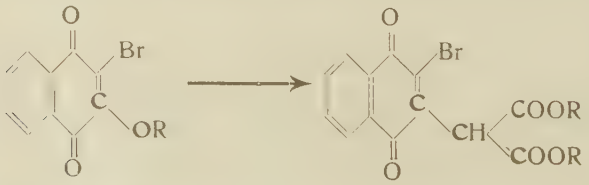
Ich wiederhole: Als reagierende Gruppen kommen von Seiten des Nitrokörpers nur der angelagerte und leicht austauschbare Alkoxyl- bzw. Hydroxylrest, bei der Methylenkomponente das sehr bewegliche Wasserstoffatom am Kohlenstoff in Frage. Es kann sich demnach bei der vorliegenden Kondensation nur noch um Abspaltung von Alkohol oder Wasser handeln (s. Formel):



Für diese Anschauung (s. Anm.) spricht u. a., daß Beck [9]) bei der Darstellung der freien Kreatinin-Pikrinsäurever-

---

Anm.: Interessant ist, daß bei den Farbreaktionen von Indonen und Chinonen mit Malonsäurederivaten und Natriumäthylat nach Liebermann [50, 51]) in gleicher Weise



der Äthoxylrest gegen den Malonylrest ausgetauscht wird!

Die Naphtochinon(1,2)sulfosäure (4) gibt in ganz ähnlicher Art eine Farbreaktion (Ehrlich-Hertersche Reaktion). Auch hier

bindung bei Verwendung sowohl von Natriumäthylat als auch von Natriumhydroxyd den gleichen Körper erhielt. Das schrittweise Anfügen von Alkoxylat und sein Ersatz durch einen andern Rest wird besonders deutlich bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten verschiedenen Derivaten des Trinitrobenzols (s. unten). Nach meinen Untersuchungen reagieren selbst einwertige Phenole in gleicher Weise. Dies ist bisher noch nicht beobachtet worden. Die positive Reaktion, die Linneweh [53]) mit zweiwertigen Phenolen bekam, ist wahrscheinlich auf eine Reduktion der Pikrinsäure zurückzuführen.

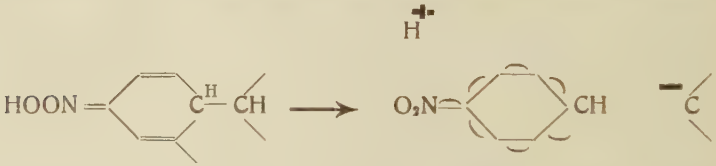
Diese neu entstandene Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erklärt es, warum die Kondensationsprodukte bedeutend stabiler sind als die Anlagerungsprodukte von Alkali allein an den Nitrokörper, die sich schon durch Wasser oder verdünnte Säuren spalten lassen. Darum bleibt auch m-Dinitrobenzol mit wäßrig-alkoholischem Alkali zunächst farblos, gibt aber mit aktiven Komponenten sofort intensiv violette Farbe, weil das zuerst entstehende Anlagerungsprodukt Dinitrobenzol-Natriumäthylat nicht beständig ist, während beim Zugeben einer aktiven Methylenverbindung sich daraus durch Kondensation sofort die stabile Verbindung bilden kann. Bewiesen wird die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung durch die Entstehung von farblosem Trinitrophenylacetessigester aus der roten Verbindung Phenylpikrat-Natriumacetessigester, des gleichen Körpers aus der Verbindung von p-Brom-o-nitrophenylpikrat mit Natriumacetessigester durch Abspaltung des mit der Pikrinsäure verätherten Phenols (Jackson und Earle [33, 34]). Ich selber erhielt aus der m-Dinitrobenzol-Phenol-Verbindung durch eine Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom ein Ge-

---

wird die p-ständige Sulfosäure zusammen mit einem Wasserstoffatom der Methylenverbindung abgespalten und es entsteht eine stabile Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (Sachs und Cravert [52]).

misch, das aus Biphenyl und Diphenylenoxyd bestand und für dessen Entstehung aus den freien Komponenten unter diesen Bedingungen die Voraussetzungen nicht gegeben sind.

Gegen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung könnte die Spaltbarkeit in die unveränderten Ausgangsstoffe sprechen, die Jackson und Earle [33]) Hantzsch und Picton [45]), Greenwald [6]) Anslow und King [10]) und ich beobachten konnten. Doch ist dies Verhalten aus folgenden Überlegungen zu erklären: Die Nitrosäuren sind in freiem Zustand meist nur bei niedriger Temperatur beständig. Bildet sich aber die Nitrogruppe zurück, so wird dadurch eine Umlagerung des Ringes aus der chinoliden in die benzoide Struktur bedingt:



Das (in diesem Falle paraständige) Kohlenstoffatom wird nun mit seiner ganzen Valenzkraft wieder im Kern beansprucht, zwangsläufig werden dann das Wasserstoffion der Nitrosäure und der Methylenrest abgespalten, die zur unänderten ursprünglichen Methylenverbindung zusammentreten (s. Anm.).

Die Vorbedingungen für den Eintritt der Reaktion:

Vorbedingung ist, daß ein genügend aktivierter Nitrokörper mit einer genügend aktivierten Methylenverbindung zusammentritt. Jackson und Gazzolo [32]) fanden, daß eine Verstärkung der negativen Natur der Nitrokomponente die Neigung, farbige Verbindungen zu geben, erhöht, daß anderseits gewisse substituierte Toluole weniger

Anm.: Schnelle Abspaltung der über Kohlenstoff an den Kern gebundenen Seitenkette beobachtete auch Stieglitz [44]) an Chinonen.

stabile Derivate geben als die entsprechenden Benzolverbindungen. Auch Lobry de Bruyn [21]) bemerkt, daß Methylgruppen dem Einfluß der Nitrogruppen entgegen wirken. Ganz allgemein scheinen Polynitrokörper, die (positivierende) Auxochrome gehäuft tragen, nicht zu reagieren. Anderseits braucht der Nitrokörper kein isocyclischer zu sein, da auch Dinitrothiophen, Nitropyridine u. a. mit Alkalien intensiv rot werden. Die Pikrinsäure selber steht an der Grenze der Reaktionsfähigkeit, s-Trinitrobenzol und selbst m-Dinitrobenzol sind weit stärkere Komponenten.

Für die Reaktionsfähigkeit der Methylenverbindungen haben Weise und Tropp [11]) eine Art „Spannungsreihe" aufgestellt. Die Reaktion tritt aber nur dann ein, wenn der aktive Wasserstoff an einem Kohlenstoffatom steht. Ich untersuchte verschiedene andere Verbindungen mit sonst sehr beweglichen Wasserstoffatomen und fand negative Reaktion. Auch dies spricht wieder für eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. So ist es zu erklären, warum in manchen Fällen die erwartete Reaktion nicht eintritt. Kreatinin z. B. reagiert zwar mit Pikrinsäure positiv — nach meinen Beobachtungen auch mit s-Trinitrobenzol und m-Dinitrobenzol (s. Anm.) — dagegen nicht mit Dinitrophenol u. a. Die Methylengruppe ist in diesem Falle nur schwach aktiviert, schon 2,3-Dimethylol-kreatinin gibt mit Pikrinsäure keine Reaktion mehr (Greenwald [3]), weil die beiden Methylolgruppen zu stark positivierend wirken und darum die Wirkung der einen Karbonylgruppe aufheben.

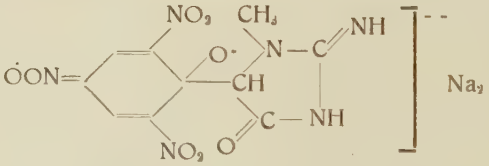
Die gleichen Gründe erklären auch die mehr oder weniger große Spaltbarkeit der Verbindungen. Die rote Kreatinin-Pikrinsäure-Verbindung läßt sich sehr leicht, die in dieser Arbeit untersuchten Körper lassen sich nur sehr schwer spalten.

Anm.: m-Dinitrobenzol soll nach Bittó [16]) nicht mit Kreatinin reagieren, während Abderhalden ebenfalls positive Reaktion fand.

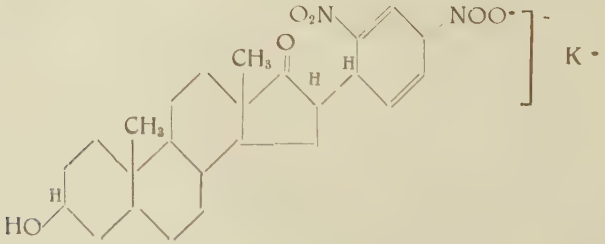
Die Frage, ob ortho- oder para-Kondensation eintritt, läßt sich allgemein nicht entscheiden. Dafür, daß im besonderen Falle der Pikrinsäure die zum Hydroxyl para-ständige Nitrogruppe die Stelle der Anlagerung ist, spricht die positive Reaktion von 2,4-Dinitrophenol, 2,4-Dinitranilin, 2,4-Dinitrotoluol, die negative Reaktion der entsprechenden 2,6-Isomeren. Durch die Arbeiten von Meisenheimer [35]) und Jackson und Earle [33]) ist weiterhin die Annahme gesichert, daß der angelagerte Alkoxylrest neben die schon vorhandene Hydroxylgruppe der Pikrinsäure tritt.

2. Anwendung auf bekannte Farbreaktionen.

Als wahrscheinlichste Formel für die Kreatinin-Pikrinsäure-Verbindung, die als Natriumsalz bei der Jaffé schen Reaktion entsteht, möchte ich auf Grund der oben angestellten Überlegungen folgende vorschlagen:



Entsprechend sind die violettroten Körper zu formulieren, die bei der von mir kürzlich gefundenen Farbreaktion [36]) aus Androsteron, Oestron, Progesteron und Pregnandion mit m-Dinitrobenzol und Kalilauge entstehen, z. B. bei Androsteron:



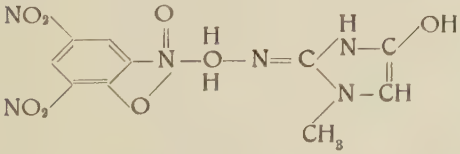
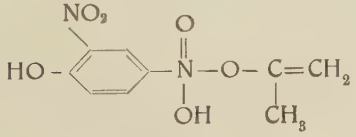
Progesteron und Pregnandion dürften sich ebenso wie die Dioxopiperazin - m - Dinitrobenzol - Natriumverbindung (s. unten) durch die räumliche Entfernung der beiden aktiven Methylengruppen mit zwei Molekülen m-Dinitrobenzol vereinigen.

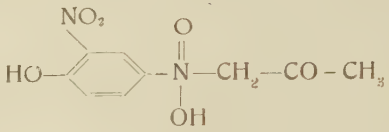
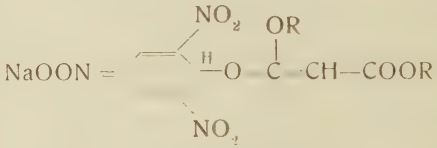
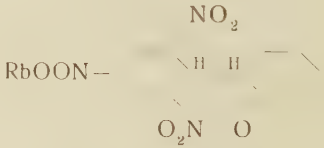
Farbige Verbindungen aus Polynitrokörpern, Methylenverbindungen und Metall sind auch auf andere Weise hergestellt worden. Jackson ließ die Natriumverbindungen der Methylenkomponente auf Nitrokörper einwirken, Hantzsch stellte z. B. aus Pikrylchlorid und Natriummalonester den farblosen Trinitrophenylmalonester her, der mit Alkali ein rotes Salz gibt. Erwähnenswert ist, daß die Verbindungen, bei denen außer Nitrogruppen noch ein >CH-CO Rest oder ein ähnliches aktiviertes Methylen oder Methin am Benzolkern steht, schon mit Alkali allein intensiv rot werden, sogar wenn nur eine Nitrogruppe vorhanden ist, z. B. p-Nitrobenzylcyanid (Lifschitz und Jenner[57]), Hantzsch und Hein[47]) oder Dinitrophenylaceton (Borsche[57]).

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die bisher vorgeschlagenen Formeln für diesen Verbindungstyp:

Tabelle 3.

Übersicht über die vorgeschlagenen Formeln:

Autor	Beispiel	Kondensationsschema
1. Greenwald [3])	 Pikrinsäure-Kreatinin	N—O—N
2. Anslow und King [1])	 Dinitrophenol-Aceton	N—O—C

Autor	Beispiel	Kondensations-schema
3. Reissert [32])	 Dinitrophenol-Aceton	N - C
4. Jackson [33])	 Trinitrobenzol-Malonester	C—O—C
5. Zimmermann	 Trinitrobenzol-Cyclohexanon	C—C

3. Spezielle Ergebnisse der eigenen Untersuchungen.

Es wurden Salze mit Pikrinsäure, s-Trinitrobenzol, m-Dinitrobenzol und Nitrobenzol hergestellt, die durchaus in Übereinstimmung mit den oben entwickelten Anschauungen stehen. Eigenartigerweise findet sich in vielen Fällen ein Basenüberschuß von einem halben Äquivalent oder je nach Anzahl der Nitrosäuregruppen ein mehrfaches davon (s. Tabelle 4).

Tabelle Nr. 4.

Okkludiertes Metallhydroxyd und die Anzahl der Nitrosäuregruppen.

1 Gruppe:	Prikrinsäure-Cyclohexanon	$^1/_2$ NaOH $^1/_4$ $Ba(OH)_2$ $^1/_2$ AgOH
	Pikrinsäure-Cyclohexyliden-cyclohexanon	$^1/_2$ NaOH
	Pikrinsäure-Benzylcyanid	$^1/_2$ NaOH $^1/_2$ AgOH
	Pikrinsäure-Desoxybenzoin	$^1/_2$ NaOH $^1/_4$ $Ba(OH)_2$
	Pikrinsäure-Dibenzylketon	$^1/_2$ NaOH
	Dinitrobenzol-Phenol	$^1/_2$ NaOH
2 Gruppen:	Dinitrobenzol-Dioxopiperazin	1 NaOH (auf 1 Mol Dinitrobenzol)
3 Gruppen:	Trinitrobenzol-Cyclohexanon	1,5 NaOH 1,5 KOH 1,5 AgOH

Da aber andererseits auch bei einigen Salzen dieser Überschuß fehlt, z. B. bei: Pikrinsäure-Cyclohexanon-Kalium, Pikrinsäure-Dibenzylketon-Barium, Trinitrobenzol-Cyclohexanon-Rubidium, Trinitrobenzol-Cyclohexanon-Silber, Dinitrobenzol-Phenol-Barium, Dinitrobenzol-Aceton-Silber, Dinitrobenzol-Aceton-Blei, Dinitrobenzol-Dioxopiperazin-Silber, darf man schließen, daß es sich hier nur um eine lockere Bindung handelt (Restvalenzen!), die nicht in allen Fällen abgesättigt ist.

Wie ich schon festgestellt habe, steht die Pikrinsäure an der Grenze der Reaktionsfähigkeit, sie kann trotz ihrer drei Nitrogruppen nur ein Mol Alkoxylat anlagern. Bei der Pikrinsäure-Cyclohexanon-Verbindung entsprechen sich Natriumsalz und die daraus hergestellten

Barium- und Silbersalze völlig; das Bleisalz aus dem Natriumsalz ist basisch. Ebenso ist das aus Bariumhydroxyd hergestellte Bariumsalz basisch, sonst aber den anderen Salzen ganz analog. Das Kaliumsalz enthält kein angelagertes Hydroxyd und ist auffallend leicht spaltbar.

Das Natriumsalz aus Pikrinsäure und Cyclohexylidencyclohexanon besitzt dieselbe Struktur wie das Cyclohexanonsalz.

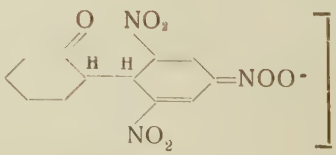
Die Pikrinsäure-Benzylcyanid-Verbindung gleicht im Natriumsalz und dem daraus hergestellten basischen Barium- und dem Silbersalz völlig den Cyclohexanonsalzen.

Beim Pikrinsäure-Desoxybenzoin-Salz ist das zentrale Kohlenstoffatom von Benzoyl-, Phenyl- und Trinitrophenylresten umgeben, kann darum das restliche Wasserstoffatom unter Salzbildung abdissoziieren. Der Säurerest ist also insgesamt dreibasisch. Natrium und Bariumsalz sind den Cyclohexanonsalzen analog gebaut.

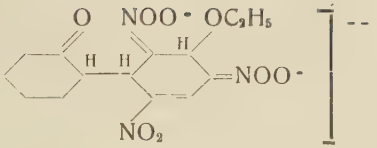
Bei der Pikrinsäure-Dibenzylketonverbindung gilt für zwei Kohlenstoffatome, was beim Desoxybenzoinsalz für ein zentrales Kohlenstoffatom galt. Der Säurerest ist vierbasisch.

Die s-Trinitrobenzol-Cyclohexanonverbindungen sind von einer außerordentlichen Mannigfaltigkeit, weil — in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Busch und Kögel [40]), Jackson [23-34]) u. a. — das s-Trinitrobenzol ein, zwei oder drei Alkoholate anlagern kann, davon sind im Höchstfalle zwei Alkoxylreste durch Cyclohexanon ersetzbar, so daß sich folgende Reihe ergibt:

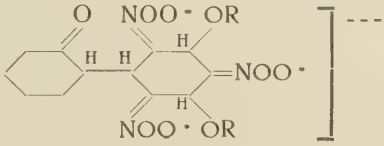
1. Eine Alkoxylgruppe angelagert, die dann durch Cyclohexanon ersetzt ist (vgl. Rubidiumsalz, 2. Ansatz):



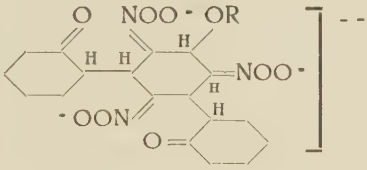
2. Zwei Alkoholate angelagert, dann eine Alkoxylgruppe durch Cyclohexanon ersetzt (vgl. Rubidiumsalz, 1. Ansatz):



3. Drei Alkoholate angelagert, dann eine Alkoxylgruppe durch Cyclohexanon ersetzt (vgl. Kaliumsalz, 2. Ansatz):

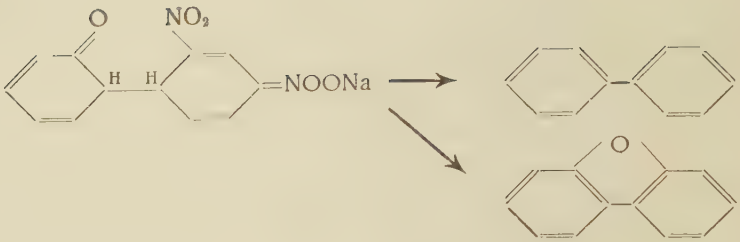


4. Drei Alkoholate angelagert, dann zwei Alkoxylgruppen durch Cyclohexanon ersetzt (vgl. Natriumsalz, beide Ansätze, Kaliumsatz, 1. Ansatz).



Die Darstellung von Hydrazonen zeigt, daß es sich tatsächlich um Verbindungen und nicht um Gemische handelt. Aus je einem Natrium-, Kalium- und Rubidiumsalz wurden drei Silbersalze hergestellt, die jedesmal mit dem Ausgangskörper völlig übereinstimmen, unter sich aber verschieden sind.

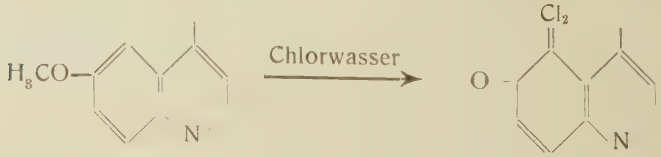
m-Dinitrobenzol kann ein oder zwei Alkoholate anlagern. Die m-Dinitrobenzol-Phenol-Verbindung ist mit einem Natriumäthylat zusammengetreten, das Salz ist in Übereinstimmung mit der Theorie einbasisch, wie die Bariumverbindung beweist. Interessant ist dabei die Tatsache, daß das Phenol in Form seiner tautomeren Ketoverbindung in die Reaktion eintritt. Die Darstellung des Bromphenylhydrazons erlaubt, ebenso wie die Zinkstaubdestillation zu Biphenyl und Diphenylenoxyd,



auch diese Phenolverbindung als substituiertes, teilweise hydriertes Biphenyl zu formulieren (2-Nitro-4-chinolnitrosäure-2'-oxo-tetrahydro-biphenyl) (s. Anm.).

Beim Dinitrobenzol-Dioxopiperazin-Salz haben sich beide Methylengruppen des Glycinanhydrids mit je einem Molekül Dinitrobenzol kondensiert, das ganze Produkt trägt vier Nitrosäuren und ist vierbasisch. Aus beiden Ansätzen sind fast identische Salze entstanden, das eine enthält etwas mehr okkludiertes Hydroxyd. Ganz entsprechend sind die Barium- (frei von angelagertem Hydroxyd) und Silberderivate.

Anm.: Eine ähnliche Umlagerung findet u. a. bei der Einwirkung von Chlor auf Chinin statt (Christensen) [58].

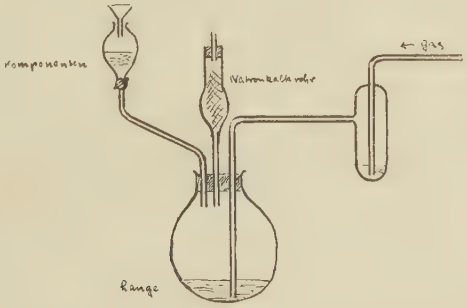


Teil B.

1. Die Methodik der Darstellung und der Untersuchung.

Darstellung.

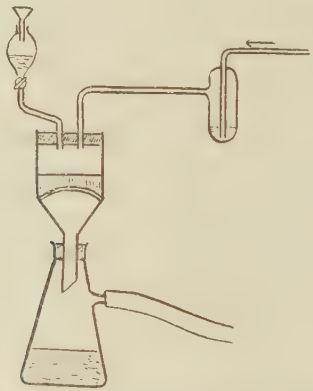
Bei der Durchführung der Kondensation kam es darauf an, Kohlensäure fernzuhalten, da die Niederschläge sonst mit Karbonat verunreinigt worden wären. Die verwandte Apparatur ist aus der Zeichnung zu ersehen:



Apparatur zur Darstellung der Farbsalze.
Figur 3.

In die mit indifferentem Gas gefüllte Apparatur wird zuerst die alkoholische Lauge einfiltriert, dann läßt man die aktive Methylenkomponente zufließen und zuletzt den Nitrokörper zutropfen. Der in lebhaftem Strom durchstreichende Stickstoff oder Wasserstoff ersetzt zugleich den Rührer. Die Flüssigkeit färbte sich meist schon bei den ersten Tropfen des Nitrokörpers orange, schließlich rot, oft

fiel auch schon bald das Salz aus. Das Zusammenmischen geht, wenn nicht anders bemerkt wird, in der Kälte vor sich, das Auftreten einer Reaktionswärme ist im Gegensatz zu den Angaben Reisserts [12]) nicht zu bemerken. Es wird noch kurze Zeit indifferentes Gas durchgeleitet, dann der Aufsatz schnell gegen einen Gummistopfen mit Natronkalkrohr vertauscht und ein bis drei Tage in den Kühlschrank (−10°) gestellt. Das Salz hat sich in dieser Zeit abgeschieden, es wird nun auf einem feinporigen Glassinterfilter wieder in einem indifferenten Gas (s. Zeichnung) abfiltriert und gewaschen.



Apparatur zum Abfiltrieren und Auswaschen der Farbsalze.
Figur 4.

Die Ausbeuten betragen, auf den Nitrokörper berechnet, meist 60—80%.

Reinigung.

Die unveränderten Ausgangsmaterialien werden durch häufiges Auswaschen mit Alkohol, schließlich mit Äther entfernt. Da die Möglichkeit bestand, daß ein Teil des Zwi-

schenproduktes — entstehend durch Anlagerung von Metallalkoholat an den Nitrokörper — sich der Kondensation entzog und den Niederschlag verunreinigte, wurde bei der Darstellung ein Überschuß der Methylenkomponente angewandt. Dadurch wurde tatsächlich ein teilweises Stehenbleiben der Reaktion auf halbem Wege vermieden; denn da solche einfachen Additionsprodukte mit Wasser zerfallen, hätte die wäßrige Lösung alkalisch reagieren müssen, dies war aber nicht der Fall. Anslow und King [10]) berichten allerdings, daß ihre Versuche, das Dinitrophenol-Aceton-Natriumsalz ohne Beimengung von Dinitrophenolnatrium herzustellen, erfolglos waren. Nebenreaktionen (Bildung von Nitrit, Azoxyderivate und dgl.) kommen bei dem Arbeiten in der Kälte nicht in Frage und sind bei frischen Produkten auch nicht beobachtet worden (s. unten).

Versuche zur Umkristallisation.

Es ist meist nicht möglich, die Salze zum Kristallisieren zu bringen, und auch nur in wenigen Fällen gelang eine Umfällung, da sie, einmal gelöst, durch kein Mittel zum Ausfallen zu bringen und erst durch völliges Verdunsten oder Verdampfen des Lösungsmittels — dann meist noch in schmieriger Form — wiederzugewinnen sind. Ein gleiches Verhalten beschreiben Reissert [12]) und Jackson und Gazzolo [32]) (s. Anm.).

Trocknen.

Die Substanzen wurden zuerst im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur und schließlich bei 120° konstant getrocknet. Dazu war meist tagelanges Trocknen nötig.

Probe auf Einheitlichkeit.

Trotz der unzulänglichen Reinigung darf man annehmen, daß die erhaltenen Körper einheitlich sind. Zwar bleibt

---

Anm.: Jackson und Moore [24]) konnten in einem Falle auch Kristallisate gewinnen!

das Verhältnis von Nitrokörper zu Methylenverbindung nicht immer 1 : 1, sondern es werden die verschiedensten Zusammensetzungen gefunden, 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1, 3 : 2 (das letzte Beispiel nur bei Greenwald [5]), doch hängt es von der Konzentration und der Art der Ausgangsstoffe ab, welcher Körper entsteht. Da man aus verschiedenen Ansätzen (vgl. auch Jakson [32, 33]) und bei fraktionierter Fällung den gleichen Körper erhält, und auch bei Umwandlungen (Hydrazone!) der Grundkörper der gleiche bleibt, darf man eine Einheitlichkeit annehmen. Jackson und Earle [33]) haben in einem Falle die Löslichkeiten der in Frage kommenden Körper untersucht und daraus den Schluß gezogen, daß die betreffende Verbindung (Trinitroanisol-Natriumisoamylat) kein Gemisch war.

Untersuchung der Eigenschaften.

Ein wichtiges Kriterium der Reinheit und Einheitlichkeit fehlt leider, denn ein Schmelzpunkt ist bis 300° nicht festzustellen. Das mikroskopische Bild zeigt amorphe Pulver.

Löslichkeit: Alle Salze sind in Wasser leicht löslich, in anderen Medien kaum. Untersucht wurde noch die Löslichkeit in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester, Benzol, Petroläther, Chloroform, Pyridin, Glycerin und Isoamylalkohol. Löslichkeit in Eisessig bedeutet dabei allerdings Zersetzung zur freien Säure.

Die Farbe der festen Salze ist meist hellrot, manche sind schwarz glänzend, einige haben Metallglanz. Nach Busch und Kögel [10]) sollen bei den Salzen aromatischer Polynitroverbindungen die Monoalkoholate dunkel, Dialkoholate rot, Trialkoholate gelb sein, was ich im allgemeinen bestätigen kann. Die Lösungsfarbe ist in allen Fällen rot, bei starker Verdünnung gelb und noch bei einer Konzentration von 1 : 200000 erkennbar.

Das Absorptionsspektrum zeigt bei 430—450 mμ ein scharf ausgeprägtes Maximum, weiter gegen Rot schnelle Abnahme der Extinktion und schließlich fast wagrechten

Verlauf der Kurve. Da drei Verbindungen mit sechs verschiedenen Komponenten die gleiche Absorptionskurve ergeben, darf man daraus schließen, daß auch die übrigen hier untersuchten Verbindungen dieser Klasse das gleiche Spektrum besitzen. Es steht in Übereinstimmung mit dem von Mohler und Helberg[59]) gemessenen der Kreatinin-Pikrinsäure-Verbindung. Diese beiden Untersucher haben ihre Messungen leider auf das Gebiet von 560—440 mμ beschränkt und somit unmittelbar vor dem zu erwartenden Gipfel aufgehört! Gearbeitet habe ich mit einem Spektralphotometer nach König-Bechstein. Die gemessenen Extinktionen wurden für die Konzentration von 1 g in einem ccm berechnet (spezifischer Extinktionskoeffizient).

Im Zusammenhang mit dieser charakteristischen Absorption steht die grüne Fluoreszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht, die sich auch beim Ansäuern der Lösung meist nur wenig oder überhaupt nicht verändert.

Alle Salze sind explosiv und äußerst hygroskopisch. Sie sind geruchlos und ihre Lösungen reagieren gegen Lackmus neutral, nur das Dioxopiperazinsalz reagiert alkalisch.

Molekulargewichtsbestimmungen konnten mit Natriumsalzen nur in Wasser durch Gefrierpunkterniedrigung gemacht werden, wobei man allerdings die Dissoziation mit in Kauf nehmen mußte. Das Molekulargewicht der „freien Säuren“ ließ sich in einigen Fällen nach Rast bestimmen, leider aber nicht nach der Methode von Pirsch[60, 61]), da sich die Körper zwar manchmal in Kampher, nicht aber in Camphen lösten. Das im Versuchsteil angegebene „theoretische Molekulargewicht“ dient nur als Berechnungsgrundlage für die Analysen und ist nicht mit dem wirklichen Molekulargewicht identisch.

Analysen.

Stickstoff wurde teils durch Mikroverbrennung nach Dumas bestimmt, in den meisten Fällen jedoch wegen

der hohen Explosionsfähigkeit der Körper nach Kjeldahl. Die Nitrogruppen wurden vorher nach Weizmann, Yofe, und Kirzon [62]) reduziert (s. Anm.). Das Verfahren wurde dahingehend abgeändert, daß zur Beschleunigung der Veraschung nach einigem Erhitzen die schwefelsaure Lösung etwas erkalten gelassen und darauf ein wenig Perhydrol zugefügt wurde. Es trat dann schnell völlige Entfärbung ein. Das Metall wurde in der Regel als Sulfat in üblicher Weise bestimmt. Zur qualitativen Prüfung auf Alkoholgruppen wurde die Jodoformreaktion verwandt, nachdem festgestellt worden war, daß Cyclohexanon und Cyclohexanol mit Jod und Alkali nicht in ähnlicher Weise reagieren. Zur quantitativen Äthoxylbestimmung wurde die von Vieböck [63]) angegebene Abänderung der Zeiselschen Bestimmung (Mikromethode) benutzt. Das Brom der Hydrazone wurde — ebenfalls nach einer Mikroverbrennung mit Chromschwefelsäure — nach Österlin [64]) maßanalytisch bestimmt.

Da die Salze außerordentlich hygroskopisch sind und während der Wägung und beim Umfüllen wieder Wasser anziehen, fand ich ebenso wie die bisherigen Untersucher trotz vorheriger Trocknung einen mehr oder weniger hohen Wassergehalt. Wenn Jackson [24]) über wenig befriedigende Analysenresultate klagt, der gleiche Autor [32]) und Busch und Kögel [10]) oft zu hohe Metallwerte finden, Beck [9]), Anslow und King [10]) Schwierigkeiten bei den Analysen haben und Greenwald [7]) vorsichtigerweise nur von ungefährer Zusammensetzung schreibt, dann kann ich dies alles leider nur bestätigen! In der Literatur fand ich manchmal unwahrscheinlich hohen Kristallwassergehalt angenommen, um die Analysenresultate in Übereinstimmung mit der theoretischen Formel zu bringen.

Anm.: Nach Meisenheimer [39]) werden Isonitrosalze schwieriger als echte Nitrokörper reduziert.

Derivate.

Aus den Alkalisalzen wurden Barium-, Silber- und Bleisalze hergestellt, außerdem einige Bromphenylhydrazone. Daß diese Produkte trotz der Behandlung mit Eisessig, Soda, Schwefelsäure, Benzol, Petroläther noch den gleichen Grundkörper wie die Ausgangsstoffe aufweisen, erscheint mir als außerordentlich beweiskräftig für die angenommene Struktur und die Einheitlichkeit der Salze. Durch Behandeln mit Mineralsäuren und Essigsäure, nicht mit Kohlensäure, kann man aus den Salzen die ebenfalls roten „freien Säuren" gewinnen. Da die so entstehenden Körper schnell braun werden und dann teils ätherlöslich, teils ätherunlöslich sind, der Schmelzpunkt wechselt, das ganze Produkt also offenbar uneinheitlich ist, verzichtete ich auf seine quantitative Untersuchung. Anslow und King [10]) und Beck [9]) haben wohl die freie Säure der Kreatinin-Pikrinsäure-Verbindung analysieren können, während Reissert [12]) bei andern Körpern dieser Klasse so nur zu sehr fragwürdigen Analysenergebnissen kam und Hantzsch [45]) in einem Falle feststellte, das die angebliche freie Nitrosäure aus Trinitrotoluolderivat ein kompliziertes Umwandlungsprodukt war.

Spaltungsversuche.

Im Gegensatz zu den Additionsprodukten von Alkali an Nitrokörper sind die hier untersuchten aus drei Komponenten gewonnenen gegen Wasser und Lauge sehr beständig. Mit Säuren kann man unter bestimmten Bedingungen die unveränderten Ausgangskörper zurückerhalten. Eine Abspaltung der Nitrogruppe ist nicht zu befürchten, denn ich konnte bei einem Produkt trotz vorheriger Behandlung mit Salzsäure in der Bombenröhre kein Nitrit nachweisen, ebensowenig wie V. Meyer [65]) bei der Spaltung frischen Trinitrobenzol-Kaliumsalzes Nitrit nachweisen konnte. Bei der Zersetzung älterer Produkte sind zwar Azoxyderivate, Amine, Nitrit beobachtet worden (Lobry de Bruyn [21]), Jackson und Earle [33]), doch konnte

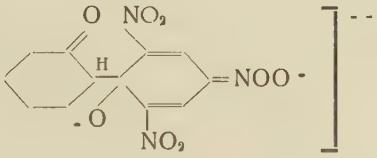
Reissert[12]) in frischen Reaktionsprodukten Azoxyderivate auch nicht spurenweise auffinden! Bei einigen Produkten beobachtete ich nach langem Lagern bei Zimmertemperatur, daß Geruch nach der aktiven Komponente auftrat, in einem Fall auch intensiver Ammoniakgeruch.

2. Versuchsteil.

a. Analytiſche Ergebniſſe.

Kondenſationen mit Pikrinſäure.

1. Verbindungen aus Pikrinsäure, Cyclohexanon und Metall.



Darstellung von Cyclohexanon.

Käufliches reines Cyclohexanon konnte nach einer Destillation unmittelbar benutzt werden, Sp. 154°.

Darstellung des Natriumsalzes.

1. Ansatz: 7,0 g Pikrinsäure (ca. $^1/_{35}$ Mol.) und 2,7 g Cyclohexanon (ca. $^1/_{35}$ Mol) in 96%igem Äthylalkohol, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, geben 10,1 g hellrotes Salz. Ausbeute 70%.

2. Ansatz: 3,9 g Pikrinsäure ($^1/_{60}$ Mol.) in 100 ccm Alkohol, 2,9 g Cyclohexanon ($^2/_{60}$ Mol) in 15 ccm Alkohol und 1,3 g Natrium in 50 ccm 96%igem! Alkohol ($^3/_{60}$ Mol.) geben 6,7 g Salz. Ausbeute 88%.

Eigenschaften.

Bei einem Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen, wird die Substanz oberhalb 190° dunkel, sintert bei 260°

und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Bei mikroskopischer Betrachtung ist sie äußerst feinkörnig.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Eisessig und Cyclohexanol mit roter Farbe löslich, in Glycerin in der Wärme löslich, in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester fast unlöslich, in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, Pyridin, Cyclohexanon, Kampfer, Naphtalin, Anthracen völlig unlöslich.

Die Farbe des festen Körpers ist ziegelrot, beim Anhauchen tiefrot, die Lösungsfarbe gleicht völlig dem Natriumsalz der Methylnitrolsäure.

Die Fluoreszenz war in neutraler wässriger Lösung schwach grün, in saurer Lösung blau.

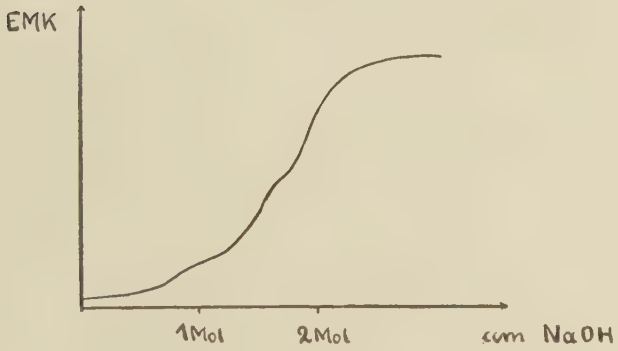
Selbst bei monatelangem Stehen und beim Kochen änderte sich die Lösungsfarbe nicht, das feste Salz war bei Zimmertemperatur fast ein Jahr lang haltbar und zersetzte sich dann zu einer schwarzbraunen Masse, die nach Cyclohexanon roch. Die Substanz ist äußerst hygroskopisch und sehr explosiv.

Titration.

Es wurde versucht, das Gemisch der reaktionsfähigen Körper in Alkohol mit n/10 wässriger Natronlauge zu titrieren und den Endpunkt durch Tüpfeln auf Lackmuspapier zu bestimmen, da die Eigenfarbe der Lösung die Anwendung von Indikatoren unmöglich machte. Es wurden 2—2,5 Mol. Natronlauge verbraucht.

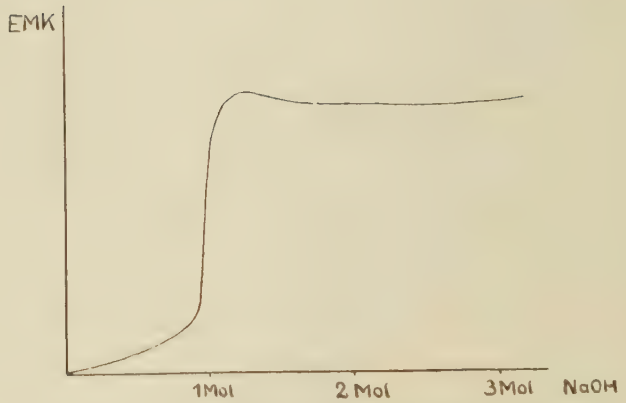
Pikrinsäure + Überschuß Cyclohexanon	ccm NaOH	= Mol
99,2 mg	10,85	2,5
61,8 „	6,7	2,5
65,9 „	5,9	2
64,2 „	5,0	2
64,6 „	5,4	2
65,1 „	7,0	2,5

Da der Neutralpunkt meist nur undeutlich zu erkennen war, wurde bei weiteren Versuchen elektrometrisch titriert. Z. B. wurden 59,0 mg Pikrinsäure mit einem Überschuß an Cyclohexanon und 10,0 ccm n/10 NaOH versetzt, die rote Lösung nach einigen Tagen mit 15,0 ccm n/10 H_2SO_4 angesäuert und das präformierte Salz mit n/10 NaOH titriert. Potentialsprünge liegen undeutlich bei 1 Mol. und schärfer bei 2 Mol Natronlauge (s. Figur Nr. 4).



Titration der freien Säure mit n/10 NaOH
Fig. 4.

Als Beispiel der direkten Titration eines Gemisches von Pikrinsäure und Cyclohexanon in Alkohol mit n/10 Natronlauge diene Figur Nr. 5. Mir scheint aus diesen Kurven hervorzugehen, daß ein Mol. Natronlauge zur Neutralisation der Pikrinsäure dient, ein weiteres zur eigentlichen Farbsalzbildung, und daß das letzte halbe Mol Natronlauge (nach den Analysen kommen auf ein Mol Pikrinsäure 2,5 Mol Natronlauge) nur an Restvalenzen gebunden sein kann.



Titration eines Gemisches von Cyclohexanon und Pikrinsäure mit n/10 Natronlauge.

Fig. 5.

Da die übrigen Versuche in dieser Richtung wenig befriedigten, zudem die Reaktionsgeschwindigkeit so klein ist, daß man die Lauge nur sehr langsam zugeben kann, so daß die Kohlensäure in der Luft wieder störend wirkt, wurde von der Anwendung der Methode im weiteren Verlauf der Untersuchung abgesehen.

Molekulargewichtsbestimmung.

Da kein anderes geeignetes Lösungsmittel zur Verfügung stand, wurde die Gefrierpunktserniedrigung in wässeriger Lösung gemessen.

0,1536 g Substanz in 15 ccm Wasser (25°)

$\Delta = 0{,}170^0$, M = 111

0,0846 g „ „ 20 „ „ (22°)

$\Delta = 0{,}075^0$, M = 105

Da auf Grund der Analysen angenommen werden muß das zwei Salzmoleküle in fünf Natriumionen, 1 Hydroxylion und zwei Säureionen zerfallen, läßt sich für ein Salzmolekül — vollständige Dissoziation vorausgesetzt — im Mittel ein Molekulargewicht von 4 mal 108 = 432 berechnen. Das theoretische Molekulargewicht ist 409,

Analysen

(aus dem ersten Ansatz)

0,2031 g : 0,2716 g CO_2, 0,0530 g H_2O = 36,5% C, 2,9% H
0,1783 g ; 0,2359 g CO_2, 0,0488 g H_2O = 36,1% C, 3,1% H
0,1776 g : 0,2384 g CO_2, 0,0501 g H_2O = 36,6% C, 3,1% H

0,1428 g Subst. verbrauchen 10,40 ccm n/10 H_2SO_4 = 10,2% N
0,1695 g „ „ 12,05 „ = 10,0% N

0,1657 g Substanz geben 0,0746 g Na_2SO_4 = 14,6% Na
0,2166 g „ „ 0,0971 g „ = 14,5% Na
0,2221 g „ „ 0,0989 g „ = 14,4% Na
0,3623 g „ „ 0,1614 g „ = 14,4% Na

(aus dem zweiten Ansatz)

0,1785 g Subst. verbrauchen 12,70 ccm n/10 H_2SO_4 = 10,0% N

0,1945 g Substanz geben 0,0847 g Na_2SO_4 = 14,1% Na
0,1561 g „ „ 0,0669 g „ = 13,9% Na

C : N : Na

Gefunden 12 : 3 : 2,5
Berechnet 12 : 3 : 2,5

$C_{12}H_{11}O_8N_3Na_2$, $^1/_2$ NaOH . $^1{}_2$ H_2O
ber.: 36,0% C, 3,1%H, 10,5% N, 14,5% Na
$C_{12}H_{11}O_8N_3Na_2$. $^1/_2$NaOH . 1 H_2O
ber.: 35,2% C, 3,3% H, 10,3% N, 14,0% Na

im Mittel gef.: 36,4% C, 3,0% H, 10,1%N, 14,3% Na
theoretisches Molekulargewicht: 409,0.

Beim Trocknen zur Analyse trat beim Gewichtsverlust von 10,5%, beim 2. Ansatz von 9,9% ein.

Alkoholnachweis: Die im Vakuum getrockneten Salze aus beiden Ansätzen geben eine stark positive Jodoformprobe, ein bei 150° getrocknetes Salz nicht mehr.

Derivate.

Mit Benzoylchlorid und Phenylsemikarbazid wurden keine Produkte erhalten.

Bariumsalz.

Darstellung aus dem Natriumsalz.

0,5 g Natriumsalz werden in Wasser gelöst, dann wird Alkohol und Äther zugefügt und mit einem Überschuß von Bariumchloridlösung versetzt. Es entsteht ein Niederschlag. Nach einigem Stehen im Kühlschrank wird das Salz abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, bis kein Chlorid-ion mehr nachzuweisen ist. Das Salz ist leuchtend rot. Ausbeute 0,2 g = 30%.

Eigenschaften.

Bei mikroskopischer Betrachtung ist der Niederschlag äußerst feinförmig. Er ist im Wasser wenig löslich, in Eisessig beim Erhitzen unter Entfärbung, in allen anderen Medien unlöslich. Die Lösung fluoresziert intensiv moosgrün, bei Zugabe von Säure blau.

Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 9,3% ein.

0,0737 g Substanz geben 0,0410 g $BaSO_4$ = 32,7% Ba
0,1015 g „ „ 0,0579 g $BaSO_4$ = 33,5% Ba

$C_{12}H_{11}O_8N_3Ba \cdot {}^1/_4\ Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ berechnet 32,8% Ba

Unmittelbare Darstellung des Bariumsalzes.

Zu 1,9 g Pikrinsäure ($^1/_{120}$ Mol) in 100 ccm Alkohol und 2,5 g Cyclohexanon ($^3/_{120}$ Mol) in 10 ccm Alkohol tropfen 130 ccm Bariumhydroxylösung = 4,2 g ($^3/_{120}$ Mol). Es entsteht zuerst eine orange Färbung, dann, nachdem etwa ein Äquivalent Barium zugegeben worden ist, plötzlich eine ziegelrote Fällung. Nach zwei Tagen wird abfiltriert und mit Alkohol, Äther und Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen.

Ausbeute 3,8 g = 60%.

Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 12,1% ein.

0,1175 g Substanz verbrauchen 4,20 ccm n 10 H_2SO_4 = 5,0% N
0,1238 g „ geben 0,0946 g $BaSO_4$ = 45,0% Ba
0,0920 g „ „ 0,0704 g $BaSO_4$ = 45,0% Ba

N : Ba

Gefunden 3 : 2,7
Berechnet 3 : 2,5

$C_{12}H_{11}O_8N_3Ba_2(OH)_2 \cdot {}^1/_2\ Ba(OH)_2 \cdot 3\ H_2O$
ber.: 5,4% N, 44,6% Ba
gef.: 5,0% N, 45,0% Ba
theoretisches Molekulargewicht 774,6.

Silbersalz.

Darstellung.

Aus der wässrigen Lösung von 0,24 g Natriumsalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat ein rotbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat ist nur noch gelb. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich im Waschwasser kein Silberion mehr nachweisen läßt. Ausbeute 0,18 g = 55%.

Eigenschaften.

Das Salz ist nur in Pyridin, und zwar schon in der Kälte mit roter Farbe löslich, beim Erhitzen zersetzt sich die Lösung, manchmal unter Abscheidung eines Silberspiegels. Eine Aufschwemmung in Wasser fluoresziert nach dem Absitzen dunkelgrün, auf Zusatz von Säure blau.

Analysen.

0,1239 g Substanz geben 0,0740 g AgCl = 45,0% Ag
$C_{12}H_{11}O_8N_3Ag_2 \cdot {}^1/_2\ AgOH$ berechnet 44,70% Ag
theoretisches Molekulargewicht 603,3.

Bleisalz.

Darstellung.

Die wässrige Lösung von 0,25 g Natriumsalz gibt mit Bleiacetatlösung einen orangen Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Ausbeute 0,38 g = 68%.

Eigenschaften.

Das Salz ist in allen Medien unlöslich, beim Erwärmen mit konz. Natronlauge wird die Lösung durch zurückgebildetes Natriumsalz rotbraun. Die Aufschwemmung in Wasser fluoresziert in neutraler Lösung nicht, in saurer blau. Der Körper ist hygroskopisch und sehr explosiv.

Analysen.

Das Salz war frei von Natrium.
0,3353 g Substanz geben 0,2800 g $PbSO_4$ = 56,8% Pb
$C_{12}H_{11}O_8N_3Pb_2(OH)_2 \cdot {}^1/_2\, Pb(OH)_2 \cdot H_2O$ ber.: 56,79% Pb
theoretisches Molekulargewicht 912,2.

Produkt der Behandlung mit Säure.

Darstellung.

Die konzentrierte wässrige Lösung des Natriumsalzes wird in der Kälte mit Mineralsäure versetzt. Nach einigem Stehen im Kühlschrank wird der Niederschlag abfiltriert. Die ursprünglich hellrote Substanz ist dabei braun geworden. Aus 1,0 g Natriumsalz wurden beim 1. Ansatz 0,45 g „freie Säure" gewonnen, beim 2. Ansatz 0,44 g. Ausbeute 50%. Beim Behandeln mit Äther ließ sich daraus ein ätherlöslicher und ein ätherunlöslicher Anteil gewinnen. Da bei verschiedenen Darstellungen auch der Schmelzpunkt des Ätherextraktes von 66° bis 108° wechselte, wurden die Produkte nicht analysiert. Beim Behandeln mit Kohlensäure entstand aus den Natriumsalzlösungen kein Niederschlag.

Eigenschaften.

Der Körper ist löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Essigester und Cyclohexanon, warm löslich in Methylalkohol, Eisessig, Pyridin, Glycerin und Kampfer, unlöslich in Benzol, Petroläther, Chloroform und Camphen. In Natronlauge löst er sich mit der intensiven Farbe des ursprünglichen Salzes, es kann sich also nicht um sehr tiefgreifende Veränderungen handeln. Die wässrige, gelbbraune Lösung reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer; sie fluoresziert in neutraler und saurer Lösung dunkelgrün. Der feste Körper verpufft nur schwach.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,0112 g Substanz, 0,1637 g Kampfer, $\Delta = 8{,}0^0$ Mol.-Gew. 342
0,0124 g „ „ 0,1580 g „ $\Delta = 10{,}0^0$ „ 315
$C_{12}H_{11}O_3N_3$ berechnetes Molekulargewicht 327.

Spaltungsversuche.

a) durch Wasser.

Während Anslow und King [10]) durch Kochen des roten Kreatinin-Pikrats mit Wasser eine klare gelbe Lösung erhielten, ist das hier untersuchte Natriumsalz beständig. 0,5 g Substanz in 200 ccm Wasser wurden 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht; die Farbe veränderte sich nicht!

b) durch Lauge.

Die gleiche Lösung wurde mit 50 ccm 15%iger Kalilauge versetzt und drei Tage am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt: aus der etwas dunkler gewordenen Lösung konnten keine Spaltprodukte ausgeäthert werden!

c) durch Säure.

1,5 g Natriumsalz werden mit 150 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt — es lassen sich keine Spaltprodukte nachweisen.

Eine Probe des Natriumsalzes wird mit Schwefelsäure 1 : 1 destilliert. Das gelbe Destillat, das nicht nach Cyclohexanon riecht, wird mit Natronlauge orange, die qualitative

Probe auf Pikrinsäure mit Natriumhydrosulfit und Ammoniak (Rotfärbung) ist positiv.

d) durch Reduktionsmittel.

Die rote Lösung wird durch reduzierende Substanzen hellgelb. Beim Erwärmen der „freien Säure" mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure tritt Geruch nach Cyclohexanon auf, das Naturiumsalz selber gibt diese Reaktion nicht.

1,5 g Natriumsalz in Wasser und 3 g verkupfertes Zink werden mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt, der Kolben wird über ein zweimal gebogenes Glasrohr mit einer Vorlage mit Äther verbunden, damit kein Cyclohexanon entweichen kann. Dann wird der Kolben mit Wasser aufgefüllt, und ein Teil abdestilliert: Die wässerige Flüssigkeit der Vorlage riecht deutlich und intensiv nach Cyclohexanon.

e) durch Oxydationsmittel.

Da Cyclohexanon von Salpetersäure zu Adipinsäure oxydiert wird, wurde eine Probe des Natriumsalzes mit wenig verd. Salpetersäure erhitzt. Die Reaktion verlief heftig, dabei wurde die rote Lösung gelb, nach einigem Stehen im Eisschrank schied sich ein weißer Niederschlag ab. Nach dem Umkristallisieren wurde dieser durch Schmelzpunkt (148°) und Mischschmelzpunkt mit aus reinem Cyclohexanon hergestellter Adipinsäure (Schmp. 149°):

1. Schmp. Viel Adipinsäure + wenig Substanz: 149,5°
2. „ Wenig „ + viel „ : 149,5°

als Adipinsäure identifiziert.

Durch Perhydrol wurde die rote Natriumsalzlösung zwar gelb, doch entstand dabei keine Adipinsäure.

Darstellung des Kaliumsalzes.

Zu 2,1 g Pikrinsäure (ca. $^1/_{11}$ Mol.) in 100 ccm Alkohol und 2,0 g Cyclohexanon ($^2/_{11}$ Mol.) in 10 ccm Alkohol läßt man 5,1 g Kaliumhydroxyd (ca. $^{10}/_{11}$ Mol.) in 200 ccm Alkohol tropfen. Es entsteht ein intensiv roter Niederschlag.

Eigenschaften.

Das Salz ist in Wasser schwer, mit oranger Farbe löslich, in Eisessig beim Erwärmen orange löslich, in allen anderen Mitteln unlöslich. Es fluoreszierte in neutraler Lösung nicht, in saurer Lösung gelbgrünlich.

Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 12% ein.

0,1034 g Substanz geben 0,0421 g K_2SO_4 = 18,3 % K
0,0861 g „ „ 0,0362 g „ = 18,8 % K
$C_{12}H_{11}O_8N_3K_2 . H_2O$ berechnet: 18,56 % K
theoretisches Molekulargewicht 421,33

Spaltung durch Wasser.

Beim Versuch umzukristallisieren wurden 1,0 g des Salzes in möglichst wenig Wasser heiß gelöst. Aus der roten Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe Kristalle aus, die mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden. Ausbeute 0,50 g = 80% des berechneten Kaliumpikrats.

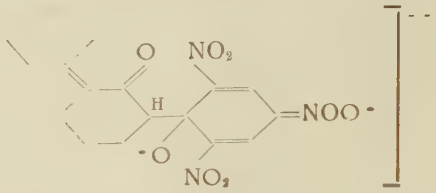
Analysen.

0,1573 g Substanz geben 0,0509 g K_2SO_4 = 14,5 % K
0,1366 g „ „ 0,0460 g „ = 15,1 % K (aus 2. Ansatz)
Berechnet für Kaliumpikrat 14,69 % K

Aus der Mutterlauge wurden beim Eindampfen 0,36 g einer dunkelrotbraunen, zähen Masse gewonnen, die unlöslich in Alkohol und Aceton war, wenig löslich in Eisessig und Wasser, in Methylalkohol rot löslich. Beim Versuch einer Kaliumbestimmung gaben

0,0990 g Substanz — 0,0579 g K_2SO_4 = 26,3% K
Berechnet für Cyclohexanon, Kalium $^1/_2$ Wasser: 26,75% K
für „ „ $^1/_1$ „ : 25,20% K

2. Verbindung aus Pikrinsäure, Cyclohexylidencyclohexanon und Metall.



Darstellung von Cyclohexylidencyclohexanon.

In Cyclohexanon wird unter Eiskühlung trockene Salzsäure eingeleitet, dann mit Natronlauge versetzt und zwei mal destilliert, Sp. 271°. Nach Garland und Reid[6]).

Eine Probe Cyclohexanon wurde nach dreitägigem Stehen mit alkoholischer Natronlauge destilliert, es war aber kein Kondensationsprodukt entstanden.

Darstellung des Natriumsalzes.

1,7 g Pikrinsäure (ca. $^2/_{250}$ Mol.), und 0,7 g Cyclohexylidencyclohexanon (ca. $^1/_{250}$ Mol.) werden mit alkoholischer Natronlauge bis zur Rotfärbung versetzt. Nach dreitägigem Stehen im Eisschrank wird der ziegelrote Niederschlag abfiltriert und gewaschen. Ausbeute 1,9 g = 100% d. Th.

Das Salz fluoreszierte in neutraler und saurer Lösung dunkelgrün.

Analysen.

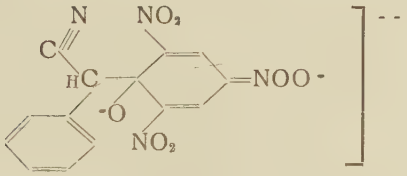
0,3015 g Substanz geben 0,1060 g Na_2SO_4 = 11,4 % Na

$C_{18}H_{19}O_8N_3Na_2 \cdot {}^1/_2\ NaOH \cdot H_2O$ berechnet: 11,76 % Na

theoretisches Molekulargewicht 489,1

Das Salz war dargestellt worden, um zu prüfen, ob sich Cyclohexanon bei dieser Reaktion polymerisiert. Da es sich als nicht identisch mit dem Cyclohexanonsalz erwies, wurde es nicht weiter untersucht.

3. Verbindung aus Pikrinsäure, Benzylcyanid und Metall.



Darstellung von Benzylcyanid.

145 ccm Benzylchlorid in 200 ccm Alkohol und 95 g Cyankalium in 110 ccm Wasser werden 5 Stunden gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wird im Scheidetrichter abgetrennt, gewaschen, mit Äther aufgenommen, der Äther gewaschen, getrocknet und verdampft. Ausbeute 79 g = 60%.

Darstellung des Natriumsalzes.

2,0 g Pikrinsäure (ca. $^1/_{11}$ Mol.) in 50 ccm Alkohol, 2,0 g Benzylcyanid (ca. $^2/_{11}$ Mol.) in 10 ccm Alkohol und 1,2 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Alkohol (ca. $^3/_{11}$ Mol.) geben 3,2 g hellrotes Salz. Ausbeute 80%.

Eigenschaften.

Die Substanz wird bei 160° braun, 190° schwarz und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Bei mikroskopischer Betrachtung erscheint der Körper amorph.

Das Salz ist im Wasser und Eisessig sehr leicht löslich, in Methylalkohol, Essigester und Glycerin löslich, in Äthylalkohol und Nitrobenzol schwer löslich, in Äther, Aceton, Petroläther und Benzol unlöslich. Die Lösungsfarbe hat den Farbton einer gesättigten Kaliumbichromatlösung, beim Kochen wechselt die Farbe von Rot in Gelb.

Weder in neutraler noch in saurer Lösung war eine Fluoreszenz festzustellen.

Das feste Salz ist sehr hygroskopisch und explosiv.

Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 6,7% ein.

Die Jodoformprobe verlief negativ.

0,0574 g Subst. verbr. 5,11 ccm n/10 H_2SO_4 = 12,5 % N
0,0218 g „ „ 1,88 ccm „ = 12,1 % N
0,0448 g Substanz geben 0,0181 g Na_2SO_4 = 13,0 % Na
0,0685 g „ „ 0,0267 g „ 12,6 % Na
0,0510 g „ „ 0,0198 g „ 12,6 % Na

N : Na =
berechnet 4 : 2,5
gefunden 4 : 2,5

$C_{14}H_9O_7N_4Na_2 \cdot {}^1/_2\ NaOH \cdot 2\ H_2O$ ber.: 12,5 % N; 12,9 % Na
im Mittel gef.: 12,3 % N; 12,7 % Na
theoretisches Molekulargewicht 446,1

Derivate.

Die rote Lösung des Natriumsalzes gab mit Bariumchlorid, Bleiacetat, Zinksulfat, Calciumchlorid und Silbernitrat rotbraune Niederschläge. Untersucht wurden davon das Barium- und das Silbersalz.

Bariumsalz.

Darstellung.

1,6 g Natriumsalz werden in wenig Wasser gelöst und mit 8 ccm einer 15%igen Bariumchloridlösung = 1,2 g Bariumchlorid versetzt. Es entsteht ein Niederschlag. Nach einigem Stehen im Kühlschrank wird dieser abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis kein Chlorid-ion mehr nachzuweisen ist, dann bei 110° getrocknet.

Analysen.

Die Jodoformprobe verlief negativ.

0,1440 g Substanz geben 0,1054 g $BaSO_4$ = 43,1 % Ba
$C_{14}H_8O_7N_4$ $(BaOH)_2$. $^1/_2$ $Ba(OH)_2$. 3 H_2O ber.: 43,4 % Ba
theoretisches Molekulargewicht 793,5.

Silbersalz.

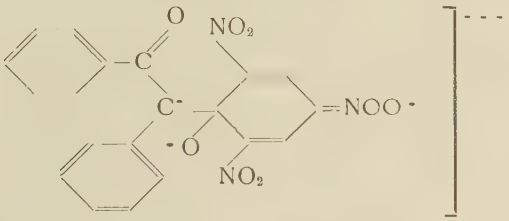
Darstellung.

Wie oben.

Analyse.

0,0572 g Substanz geben 0,0343 g AgCl = 45,6 % Ag
$C_{14}H_8O_7N_4Ag_2$. $^1/_2$ AgOH berechnet 43,34 % Ag
theoretisches Molekulargewicht 622,3

4. Verbindung aus Pikrinsäure, Desoxybenzoin und Metall.



Darstellung von Desoxybenzoin.

Desoxybenzoin wurde nach dem alten Verfahren von Sudborough[67]) aus 10 g Benzoin, 30 ccm Eisessig und 10 g Zinkstaub mit besserer Ausbeute (5,5 g = 60%) hergestellt als bei anderen Methoden. Es wurde über das Oxim (Schmp. 91°) gereinigt. Schmp. nach mehrfachem Umkristallisieren 52°.

Darstellung des Natriumsalzes.

1,1 g Pikrinsäure ($^1/_{200}$ Mol.) in 50 ccm Alkohol 1,8 g Desoxybenzoin in 80 ccm Alkohol (ca. $^2/_{200}$ Mol.) und

2 g Natrium (ca $^{17}/_{200}$ Mol.) in 50 ccm Alkohol geben 1,6 g ziegelroten Niederschlag. Ausbeute 60%.

Eigenschaften.

Das Salz sintert bei etwa 200° und wird dunkel, bei 300° ist es noch nicht geschmolzen. Bei mikroskopischer Betrachtung sieht man einen amorphen, einheitlichen Körper.

In Wasser ist es mit rotoranger Farbe sehr leicht löslich, in Eisessig und Glycerin in der Wärme löslich, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Nitrobenzol sehr schwer löslich, in Äther, Petroläther, Essigester, Benzol, Chloroform, Isoamylalkohol, Kampher, Phenol und Pyridin unlöslich. Die Lösungsfarbe ändert sich bei längerem Erhitzen nicht; die Farbe des festen Salzes wird beim Trocknen bei 120° braunrot. Die Fluoreszenz ist in neutraler und saurer Lösung grün. Das Salz ist hygroskopisch und explosiv.

Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 10,5% ein.

0,0947 g Substanz verb. 5,12 ccm n 10 H_2SO_4 = 7,6 % N
0,0908 g Substanz geben 0,0410 g Na_2SO_4 = 14,6 % Na
0,1080 g „ „ 0,0490 g „ = 14,7 % Na

N : Na

gefunden 3 : 3,6
berechnet 3 : 3,5

$C_{20}H_{13}O_8N_3Na_3 . {}^1/_2\,NaOH . 2\,H_2O$ ber.: 7,78 % N ; 14,90 % Na
gef.: 7,6 % N ; 14,7 % Na

theoretisches Molekulargewicht 540,1

Derivate.

Bariumsalz.

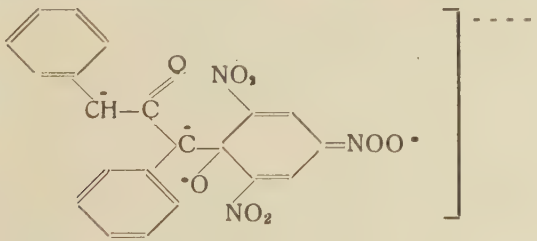
Darstellung.

0,5 g Natriumsalz werden mit 1,5 ccm einer 15%igen Lösung von Bariumchlorid = 0,22 g versetzt unb in den Kühlschrank gestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis kein Chlorid-ion mehr nachzuweisen ist, dann bei 110° getrocknet.

Analysen.

0,0745 g Substanz geben 0,0428 g $BaSO_4$ = 33,8 % Ba
0,0930 g „ „ 0,0535 g „ = 33,8 % Ba
$B_{20}H_{18}O_8N_3Ba_{1,5}$. $^1/_4$ $Ba(OH)_2$. 2 H_2O ber.: 33,93% Ba
theoretisches Molekulargewicht 708,0.

5. Verbindung aus Pikrinsäure, Dibenzylketon und Metall.



Darstellung des Dibenzylketons.

Nach Apitzsch[68]) werden 33 g phenylessigsaures Kalzium bei 150° getrocknet, dann gepulvert und aus einer Retorte mit Luftkühler destilliert. Das Produkt wird mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers wird der Rückstand bei 310-325° destilliert. Das Destillat erstarrt im Eisschrank zu schwach gelblichen Kristallen. Ausbeute 11 g = 52%. Schmp. 35°.

Darstellung des Natriumsalzes.

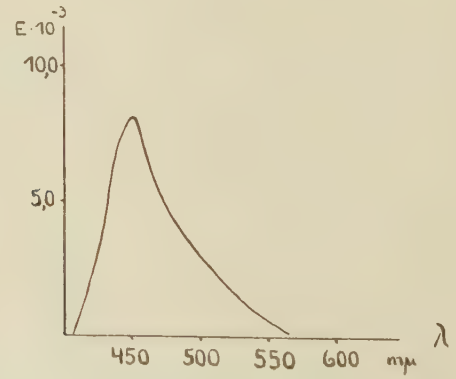
4,0 g Pikrinsäure (ca. $^1/_{60}$ Mol.) in 70 ccm Alkohol, 7,3 g Dibenzylketon (ca $^2/_{60}$ Mol.) in 50 ccm Alkohol und 4,0 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Alkohol (ca. $^6/_{60}$ Mol.) geben 11,0 g ziegelroten Niederschlag, der nach dem Trocknen rotbraun ist. Ausbeute 78%.

Eigenschaften.

Die Substanz wird oberhalb 220° dunkel, dann schwarz und ist bei 300° noch nicht geschmolzen, aber etwas gesintert.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, und Glycerin etwas löslich, in Nitrobenzol kaum löslich, in Äther, Benzol, Petroläther, und Chloroform unlöslich.

Die Lösungsfarbe ist rot, bei hoher Konzentration tiefrotbraun, bei einer Verdünnung von 1 : 200 000 gelb und noch bei 1 : 1 000 000 eben erkennbar.



Spezifische Extinktion von Pikrinsäure-dibenzylketon-Natriumsalz.

Fig. 6.

Die charakteristische Absorption ist aus Figur Nr. 6 zu ersehen.

Die neutrale Lösung fluoreszierte schwach grün. Das feste Salz verpufft nur schwach, es ist hygroskopisch. Etwa zehn Monate nach der Darstellung — bei Zimmertemperatur gelagert — war es äußerlich unverändert, roch jedoch etwas nach Dibenzylketon.

Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 7,5% ein.

Die Jodoformprobe auf Alkohol fiel wiederholt negativ aus.

0,0805 g Subst. verbrauchen 3,65 ccm n/10 H_2SO_4 = 6,4% N
0,1070 g „ „ 4,80 „ „ = 6,3% N

0,1887 g „ geben 0,0924 g Na_2SO_4 = 15,9% Na
0,1720 g „ „ 0,0855 g „ = 16,1% Na

N : Na

gefunden 3 : 4,5
berechnet 3 : 4,5

$C_{21}H_{13}O_8N_3Na_4 . {}^1/_2\,NaOH . 4\,H_2O$ ber.: 6,79% N; 16,72% Na
im Mittel gef.: 6,35% N; 16,0 % Na

theoretisches Molekulargewicht 619,2.

Derivate.

Bariumsalz.

Darstellung.

2,0 g Natriumsalz werden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 90 ccm einer 2%igen Bariumchloridlösung = 1,8 g versetzt und die Lösung mitsamt braunrotem Niederschlag im Kühlschrank aufbewahrt. Nach 2 Tagen wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,65 g = 66%.

Eigenschaften

Das Salz ist in Wasser auch beim Erhitzen schwer löslich, in Eisessig in der Kälte mit roter Farbe löslich, unlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester Nitrobenzol und Pyridin. Die wässerige Lösung fluoresziert stark grün, auf Zusatz von Säure blaugrün.

Der Körper ist bei 300° noch nicht geschmolzen, er verpufft nur schwach.

Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 4,1% ein.

Die Jodoformprobe auf Alkohol war nach dem Trocknen bei 120° noch positiv, nach dem Erhitzen auf 150° negativ.

4,650 mg Subst. geben 0,206 ccm N (27°, 770 mm) = 5,1% N
0,0908 g „ „ 0,0543 g $BaSO_4$ = 35,19% Ba
0,0877 g „ „ 0,0527 g „ = 35,36% Ba

N : Ba

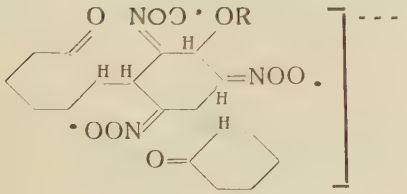
gefunden 3 : 2,1
berechnet 3 : 2,0

$C_{21}H_{13}O_8N_3Ba_2 . C_2H_5OH . H_2O$ ber.: 5,43% N; 35,50% Ba
gef.: 5,1 % N; 35,3 % Ba

theoretisches Molekulargewicht 773,9.

Kondensationen mit
Trinitrobenzol.

6. Verbindungen aus Trinitrobenzol, Cyclohexanon und Metall.



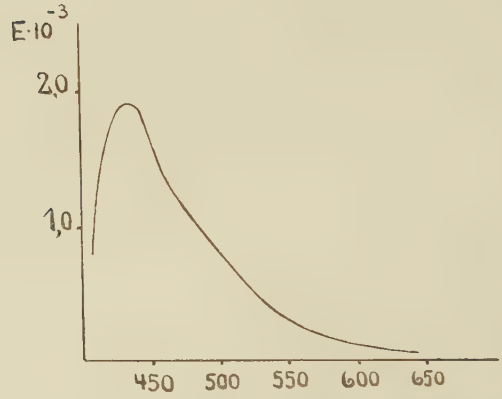
Darstellung des Natriumsalzes.

1. Ansatz: 9,3 g Trinitrobenzol (ca. $^1/_{25}$ Mol.), in 600 ccm Alkohol, 10,0 g Cyclohexanon (ca. $^{2,5}/_{25}$ Mol.) in 20 ccm Alkohol und 5,0 g Natriumhydroxyd (ca. $^3/_{25}$ Mol.) in 150 ccm 60 %igem Alkohol geben einen tiefdunkelroten Niederschlag, der nach viertägigem Stehen im Kühlschrank abfiltriert und gewaschen wird. Ausbeute 5 g = 20 %

2. Ansatz: 3,5 g Trinitrobenzol (ca. $^1/_{60}$ Mol.) in 200 ccm Alkohol, 3,5 g Cyclohexanon (ca. $^2/_{60}$ Mol.) in 10 ccm Alkohol und 2,0 g Natriumhydroxyd (ca. $^3/_{60}$ Mol.) in 100 ccm Alkohol geben 2,8 g roten Niederschlag. Aus der Mutterlauge fallen auf Zusatz von Äther und Ligroin noch 3,5 g hellrotes Salz aus. Gesamtausbeute 6,3 g = 65 % (berechnet wie sonst auf Nitrokörper; berechnet auf Natriumhydroxyd Ausbeute 90 %!).

Eigenschaften.

Ein Schmelzpunkt ist nicht festzustellen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, in Methylalkohol, Eisessig und Glycerin in der Wärme löslich, in allen andern Medien unlöslich. Die Lösungsfarbe ist rot, der feste Körper ist leuchtend rot. Das Absorptionsspektrum zeigt Figur Nr. 7.



Spezifische Extinktion von Trinitrobenzol-Cyclohexanon Natriumsalz

Fig. 7

Das Salz fluoresziert weder in neutraler noch in saurer Lösung. Es ist ein wenig hygroskopisch und verpufft im Schmelzpunktsröhrchen beim schnellen Erhitzen nur schwach. Es läßt sich mit Zink und Schwefelsäure in der Kälte leicht zu einer farblosen Lösung reduzieren. Das Salz färbt weniger intensiv als die andern. Grenzkonzentration ist 1 : 50000.

Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 20,4% ein.

Die Jodoformprobe auf Alkohol war beim 1. Ansatz nach dem Trocknen bei 120° negativ, beim 2. Ansatz nach dem Trocknen bei 150° noch positiv.

3,393 mg Subst. verbrauchen 3,29 ccm n/100 Thiosulfat- 7,30% Äthoxyl

3,920 mg „ „ 3,84 ccm „ = 7,35% „

1. Ansatz:

0,3152 g „ „ 15,75 ccm n/10 H_2SO_4 = 7,0% N

0,1309 g „ „ 6,68 ccm „ = 7,1% N

0,0477 g „ geben 0,0224 g Na_2SO_4 = 15,2% Na

2. Ansatz:

0,0460 g Subst. geben 0,0228 g Na_2SO_4 = 16,1% Na
0,0941 g „ „ 00,466 g „ = 16,1% Na
0,0635 g „ „ 0,0331 g „ = 16,9% Na

0,0320 g „ verbrauchen 1,56 ccm n/10 H_2SO_4 = 6,8% N
0,0459 g „ „ 2,25 ccm „ = 6,9% N

2. Ansatz, aus Mutterlauge gefällt:

0,0853 g Substanz geben 0,0423 g Na_2SO_4 = 16,1% Na

1. Ansatz:

	N : Na
gefunden	3 : 3,9
berechnet	3 : 4

$C_{18}H_{22}O_9N_3Na_3 . NaOH . 3 H_2O$ ber.: 7,16% N; 15,67% Na
gef.: 7,05% N; 15,2 % Na

theoretisches Molekulargewicht 587,3.

O. R. (s. Formel auf Seite 53) = OH.

2. Ansatz:

	N : Na : Äthoxyl
gefunden	3 : 4,3 : 0,97
berechnet	3 : 4,5 : 1

$C_{20}H_{26}O_9N_3Na_3 . 1{,}5\ NaOH . 2\ H_2O$
ber.: 6.81% N; 16,77% Na; 7,29% Äthoxyl
gef.: 6,85% N; 16,4 % Na; 7,3 % „

O. R. (s. Formel auf Seite 53) = O . C_2H_5

theoretisches Molekulargewicht 617,3.

Derivate.

Bariumsalz.

Darstellung.

In üblicher Weise aus dem Natriumsalz des 2. Ansatzes und einem Überschuß von Bariumchlorid.

Analysen.

Die Jodoformprobe auf Alkohol ist nach dem Trocknen bei 120° positiv.

0,1194 g Subst. verbrauchen 3,36 ccm n 10 H_2SO_4 = 4,0% N
0,0702 g „ „ 2,14 ccm n/10 „ = 4,3% N
0,1267 g „ geben 0,0955 g $BaSO_4$ = 44,3% Ba
0,1430 g „ „ 0,1074 g „ = 44,2% Ba

N : Ba

gefunden 3 : 3,1
berechnet 3 : 3

$C_{20}H_{26}O_9N_3(BaOH)_3 . H_2O$ ber.: 4,50% N; 44,15% Ba
gef.: 4,15% N; 44,25% Ba

theoretisches Molekulargewicht 933,3.

Silbersalz aus Natriumsalz.

Darstellung

0,5 g festes Natriumsalz (2. Ansatz) werden mit 2,0 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser versetzt, es entsteht ein tiefroter Niederschlag. Nach einstündigem Stehen im Kühlschrank wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen, bis die Reaktion auf Silber-ion negativ ist und getrocknet.
Ausbeute 0,5 g = 72%.

Eigenschaften.

Das Salz ist in Wasser mit orangeroter Farbe etwas löslich.

Analyse.

Die Jodoformprobe auf Alkohol fiel positiv aus.

0,2117 g Subst. verbr. 8,70 ccm n 10 Rhodanid = 44,3% Ag
0,1778 g „ „ 7,25 ccm n/10 „ = 44,0% Ag

$C_{20}H_{26}O_9N_3Ag_3 . {}^1/_2\ AgOH . H_2O$ berechnet: 44,09% Ag
theoretisches Molekulargewicht 856,3.

Produkt der Behandlung mit Säuren.

Beim Behandeln der eisgekühlten Lösung des Natriumsalzes mit Eisessig fällt ein nach dem Trocknen dunkelgelbes Produkt aus, das bei 125° sintert, dann dunkel wird

und bis 250° noch nicht geschmolzen ist. Es ist in Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigester und Nitrobenzol sehr leicht löslich, in Äthylalkohol löslich, in Pyridin beim Erwärmen mit roter Farbe löslich, in Isoamylalkohol beim Erwärmen löslich, in Äther, Benzol und Chloroform kaum, in Petroläther und Wasser ganz unlöslich. Die Lösungsfarbe ist — das Pyridin ausgenommen — gelb. In Natriumkarbonatlösung und Natronlauge löst es sich beim Erwärmen mit roter Farbe auf.

Bromphenylhydrazon.

Darstellung.

1,5 g Natriumsalz (2. Ansatz) und 1,5 g Bromphenylhydrazin werden in wenig Eiswasser tropfenweise mit 150 ccm Eisessig versetzt. Die Lösung ist orangerot. Nach einstündigem Stehen wird das Lösungsmittel zu zweidrittel abdestilliert. Eine tiefrote Lösung bleibt zurück, die über Nacht im Eisschrank stehengelassen wird. Am nächsten Morgen wird auf Eis gegossen. Beim Zugeben von Wasser entsteht ein hellroter Niederschlag, der nach zwei Stunden abgenutscht und mit Wasser gewaschen wird. Ausbeute 100%.

Eine Probe wird mit verd. Schwefelsäure behandelt, abfiltriert und das Filtrat mit Kalilauge versetzt. Es entsteht kein Niederschlag (unverändertes Bromphenylhydrazin müßte dabei ausfallen).

Zur weiteren Reinigung wird in Sodalösung warm gelöst, filtriert, mit verd. Schwefelsäure in der Kälte angesäuert, in den Eisschrank gestellt, dann abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur Trennung von einer ev. Beimengung von „freier Säure“ wird auf dem Wasserbad in Benzol gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, mit Petroläther bis zur Trübung versetzt und in den Eisschrank gestellt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 46 mg.

Eigenschaften.

Der Körper sintert bei 100°, wird bei 140° zähflüssig, bei 155° flüssig, und zersetzt sich über 160° unter Gasentwicklung.

Der getrocknete Körper ist orangefarben und nicht explosiv. Er ist in Metyhlalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Cloroform leicht löslich, in Äther, Essigester, Benzol, Nitrobenzol, Pyridin und Kampher löslich, in Isoamylalkohol in der Hitze löslich, in Wasser, Petroläther und Champhen unlöslich. In Sodalösung und Natronlauge ist er löslich, ein Zeichen der Säurenatur, in konz. Schwefelsäure löst er sich mit tiefvioletter Farbe, sonst ist die Lösungsfarbe orangerot.

Analysen.

Die Jodoformprobe fällt wiederholt negativ aus.

3,701 mg Subst. geben 0,406 ccm N (762 mm, 26°) = 12,6% N
6,315 mg „ verbr. 1,67 ccm $^1/_{100}$ $Hg(NO_3)_2$ = 21,14% Br
11,543 mg „ „ 3,00 ccm „ = 20,77% Br

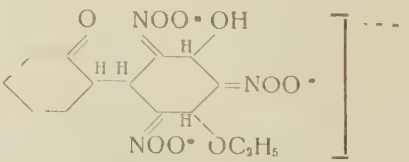
N : Br

gefunden 7 : 2
berechnet 7 : 2

$C_{30}H_{35}O_7N_7Br_2$ berechnet: 12,82% N; 20,89% Br
gefunden: 12,6 % N; 21,0 % Br

theoretisches Molekulargewicht 765,2.

Darstellung des Kaliumsalzes.



1. Ansatz: 2,9 g Trinitrobenzol ($^1/_{75}$ Mol) in 300 ccm Alkohol, 4,0 g Cyclohexanon ($^3/_{75}$ Mol.) in 20 ccm Alkohol und 3,0 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Alkohol ($^4/_{75}$ Mol.) geben 4,0 g Salz. Aus der Mutterlauge werden mit Äther noch 1 g gefällt. Gesamtausbeute 5,0 g = 55%.

2. Ansatz: 2,0 g Trinitrobenzol ($^1/_{100}$ Mol.) und 3,0 g Cyclohexanon ($^3/_{100}$ Mol.), zusammen in 200 ccm Alkohol. und 2,0 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Alkohol ($^{3+5}/_{100}$ Mol.) geben 3,3 g Salz. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von Äther nichts mehr aus. Ausbeute 60%.

Eigenschaften.

Ein Schmelzpunkt ist nicht festzustellen, bei 180° tritt Braunfärbung ein.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, ebenso in Methylalkohol, in Äthylalkohol, Aceton, Eisessig löslich, in der Wärme etwas löslich in Essigester, Isoamylalkohol, Pyridin und Glyzerin, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol.

Die Farbe der Lösung ist intensiv rot, der feste Körper besteht bei beiden Ansätzen aus dunkelroten, verfilzten Nadeln mit grünem metallischen Glanz (wie Fuchsin), der mit Äther ausgefällte Körper des 1. Ansatzes war hellrot.

Die Fluoreszenz ist in neutraler und saurer Lösung grün.

Das Salz ist sehr hygroskopisch und explosiv. Mit Zink und Schwefelsäure wird die Lösung schnell farblos.

Analysen.

Beim 1. Ansatz fällt die Alkoholprobe nach dem Trocknen bei 120° negativ aus. Der Körper des 2. Ansatzes gibt selbst nach dem Trocknen bei 150° eine sehr stark positive Jodoformprobe.

1. Ansatz: Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 9,5% ein.

0,0782 g Subst. verbrauchen 3,43 ccm n/10 H_2SO_4 = 6,1% N
0,0509 g „ „ 2,13 ccm „ = 5,9% N
0,0936 g Substanz geben 0,0544 g K_2SO_4 = 26,1% K
0,1462 g „ „ 0,0843 g „ = 25,9% K
0,0700 g „ „ 0,0406 g „ = 26,0% K

2. Ansatz; Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von 5,2% ein.

0,0986 g Subst. verbrauchen 4,70 ccm n/10 H_2SO_4 = 6,7% N
0,1041 g „ geben 0,0672 g K_2SO_4 = 29,0% K
0,0878 g „ „ 0,0569 g „ = 29,1% K
0,1209 g „ „ 0,0776 g „ = 28,8% K

1. Ansatz:

N : K
gefunden 3 : 4,6
berechnet 3 : 4,5

$C_{18}H_{22}O_9N_3K_3 . 1{,}5\ KOH . 3\ H_2O$ ber.: 6,18% N; 25,89% K
gef.: 6,0 % N; 26,0 % K

Formel auf Seite 53, O. R. = OH
theoretisches Molekulargewicht 679,7.

2. Ansatz:

N : K
gefunden 3 : 4,6
berechnet 3 : 4,5

$C_{14}H_{18}O_9N_3K_3 . 1{,}5\ KOH . 2\ H_2O$ ber.: 6,88% N; 28,82% K
gef.: 6,7 % N; 29,0 % K

Formel auf Seite 58
theoretisches Molekulargewicht 610,7.

Derivate.

Silbersalz aus dem Kaliumsalz.

Darstellung.

0,4 g Kaliumsalz (2. Ansatz) werden mit einem Überschuß an Silbernitratlösung versetzt, der braune Niederschlag

wird am nächsten Tag abfiltriert — das Filtrat ist völlig farblos — und mit Wasser gewaschen, bis kein Silberion mehr im Waschwasser nachzuweisen ist. Nach dem Trocknen ist das Salz fast schwarz. Ausbeute 0,23 g = 40%.

Analysen.

0,1811 g Subst. verbr. 8,60 ccm n 10 Rhodanid = 51,2% Ag
0,0565 g „ „ 2,70 ccm n 10 „ = 51,6% Ag
$C_{14}H_{18}O_9N_3Ag_3 . 1{,}5\ AgOH . 3\ H_2O$ berechnet 51,80% Ag
theoretisches Molekulargewicht 937,1.

Bromphenylhydrazon.

Darstellung.

1,0 g Kaliumsalz (2. Ansatz) und 1,0 g Bromphenylhydrazin werden in wenig Eiswasser mit Eisessig versetzt. Nach eintägigem Stehen im Kühlschrank wird das Lösungsmittel zur Hälfte abgedampft, der Rückstand auf Eis gegossen und mit Wasser versetzt. Es entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert, in Soda gelöst und unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert und in Benzol gelöst, die Benzollösung wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und der Äther verdunsten lassen. Das aus dem Äther gewonnene Präparat wird analysiert.

Analysen.

11,865 mg Subst. verbr. 2,10 ccm $^1/_{100}$ Thiosulfat = 14,1% Br
6,313 mg „ „ 1,08 ccm „ „ = 13,7% Br
$C_{20}H_{26}O_8N_5Br . H_2O$ berechnet 14,22% Br
theoretisches Molekulargewicht 562.

Darstellung des Rubidiumsalzes.

1. Ansatz: 2,0 g Trinitrobenzol (ca. $^1/_{100}$ Mol) in 100 ccm Alkohol, 2,0 g Cyclohexanon (ca. $^2/_{100}$ Mol) in 20 ccm Alkohol und 2,0 g Rubidiumhydroxyd (ca. $^2/_{100}$ Mol) in

140 ccm 70%igen Alkohol geben 1,5 g Salz. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Fällung mit Äther noch 1,2 g gewinnen. Gewichtsausbeute 2,7 g = 38%.

2. Ansatz: 1,5 g Trinitrobenzol ($^1/_{150}$ Mol) und 2,0 g Cyclohexanon ($^3/_{150}$ Mol), zusammen in 150 ccm Alkohol, und 1,5 g Rubidiumhydroxyd in 100 ccm Alkohol (ca. $^2/_{150}$ Mol) geben 2,7 g Salz. Ausbeute fast 100%. Das sich zuerst ausscheidende rote Pulver ist nach eintägigem Stehen der Lösung im Kühlschrank feinkristallin und fast schwarz geworden.

Eigenschaften.

Die gelbglänzende Form (s. unten) wird bei 80° rot, bei 170° braun und explodiert, ohne vorher zu schmelzen, bei 230°.

Das Salz ist in Wasser und Methylalkohol sehr leicht löslich, in Äthylalkohol, Eisessig (gelbe Lösung) und Pyridin (violette Lösung) löslich, in Aceton, Nitrobenzol, Isoamylalkohol und Glycerin schwer löslich, in Äther, Petroläther, Essigester, Benzol und Chloroform unlöslich.

Die Farbe der Lösung ist bei allen Modifikationen tiefrot. Bei einer Verdünnung von 1 : 200 000 ist die Lösung noch deutlich rosa, bei 1 : 400 000 ist noch ein Farbton zu erkennen. Die Intensität dieses Monoalkoholats ist also bedeutend höher als die von Trinitrobenzol-Cyclohexanon-Natriumsalz (Trialkoholat) und entspricht den Monoalkoholaten der Pikrinsäure. Die schwarzroten Nädelchen des festen Salzes schimmern metallisch grün, wie Fuchsin. Durch Fällung mit Äther erhält man goldglänzende Blättchen, die bei Anhauchen, Reiben und Erwärmen bei genau 80° rot werden. Das durch Trocknen rot gewordene Salz bleibt auch nach dem Erkalten als rotes Pulver beständig. Die Fluoreszenz ist in neutraler und saurer Lösung grün. Der Körper ist relativ wenig hygroskopisch und explosiv

Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Gewichtsverlust von beim 1. Ansatz 4,5%, beim 2. Ansatz 3,6% ein.

Die Jodoformprobe war beim 1. Ansatz auch nach dem Trocknen bei 120° positiv.

1. Ansatz:

0,0623 g Subst. verbrauchen 3,12 ccm n/10 H_2SO_4 = 7,0% N
0,0481 g „ „ 2,51 ccm „ = 7,3% N
0,1211 g „ geben 0,0676 g Rb_2SO_4 = 35,7% Rb

2. Ansatz:

0,1219 g Subst. verbrauchen 8,90 ccm n/10 H_2SO_4 = 10,2% N
0,1555 g „ „ 11,36 ccm „ = 10,2% N
0,0674 g „ geben 0,0230 g Rb_2SO_4 = 21,8% Rb
0,0756 g „ „ 0,0259 g „ = 21,7% Rb

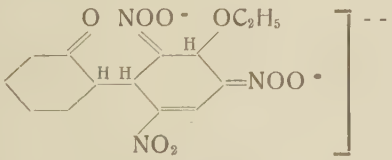
1. Ansatz:

	N : Rb
gefunden	3 : 2,5
berechnet	3 : 2,5

$C_{14}H_{17}O_8N_3Rb_2 \cdot {}^1/_2\ RbOH \cdot H_2O$ ber.: 7,06% N; 35,89% Rb
gef.: 7,15% N; 35,7 % Rb

theoretisches Molekulargewicht 595,3.

Formel zum 1. Ansatz:



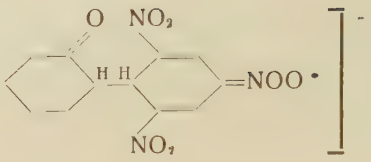
2. Ansatz:

	N : Rb
gefunden	3 : 0,96
berechnet	3 : 1

$C_{12}H_{12}O_7N_3Rb$ berechnet: 10,62% N; 21,60% Rb
gefunden: 10,2 % N; 21,75% Rb

theoretisches Molekulargewicht 395,7.

Formel zum 2. Ansatz:



Derivate.

Silbersalz aus dem Rubidiumsalz.

Darstellung.

0,2 g Rubidiumsalz der 2. Darstellung werden mit einem Überschuß an Silbernitratlösung versetzt. Am nächsten Tag wird der bronzeglänzende Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das rote Filtrat gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr. Ausbeute 0,16 g = 75%.

Eigenschaften.

Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop zeigt, daß der Körper nicht kristallin ist, sondern nur starken Oberflächenglanz besitzt. Das Salz ist in Wasser etwas mit roter Farbe löslich.

Analysen.

0,0562 g Subst. verbr. 1,35 ccm n/10 Rhodanid = 25,8% Ag
0,0900 g „ „ 2,15 ccm „ = 25,9% Ag

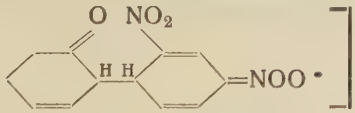
Das Salz ist Rubidiumfrei. In einer Probe wird Silber mit Salzsäure gefällt, abfiltriert und das Filtrat eingedampft und mit Schwefelsäure abgeraucht; es bleibt kein Rückstand.

$C_{12}H_{12}O_9N_3Ag$ berechnet: 25,81% Ag
gefunden: 25,85% Ag

theoretisches Molekulargewicht 418,0.

Kondensationen mit Dinitrobenzol.

7. Verbindung aus m-Dinitrobenzol, Phenol und Metall.



Darstellung des Natriumsalzes.

Zu 8,2 g Phenol in 20 ccm abs. Alkohol ($^2/_{24}$ Mol) werden 2,0 g metallisches Natrium (ca. $^2/_{24}$ Mol) und 6,0 g m-Dinitrobenzol (ca. $^1/_{25}$ Mol) in 250 ccm abs. Alkohol zugefügt. Die rote alkoholische Lösung gibt beim Eindampfen 12,0 g Salz. Ausbeute fast 100%. Zum Reinigen wird das Salz mehrfach mit kaltem absolutem Alkohol behandelt und der Rückstand analysiert.

Eigenschaften.

Der Körper schmilzt bei 140—145° unter Zersetzung Er löst sich in Wasser, Methylalkohol, Aceton, Pyridin und Eisessig, ist schwer löslich in Äthylalkohol, Amylalkohol Essigester und Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform.

Die Farbe der Lösung ist tiefrotbraun, des festen Körpers schwarz glänzend.

Die Fluoreszenz ist in neutraler Lösung moosgrün, in saurer Lösung blaugrün.

Analysen.

Da keine eigentliche Reinigung möglich war, wurde mehr Wert auf die Analysen der Derivate gelegt.

Die Jodoformprobe war selbst nach dem Erhitzen auf 150° positiv.

0,0776 g Substanz geben 0,0234 g Na_2SO_4 = 9,8% Na
0,1238 g „ „ 0,0372 g „ = 9,9% Na

$C_{12}H_8O_5N_2Na \cdot {}^1/_2\,NaOH \cdot C_2H_5OH$ berechnet 9,82% Na
theoretisches Molekulargewicht 350.

Derivate.

Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen schwarzbraunen Niederschlag, mit Bariumchlorid, Calciumchlorid und Bleiacetat braune Flocken. Untersucht wurde das Bariumsalz.

Bariumsalz.

Darstellung.

2,0 g Natriumsalz werden in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung wird mit 6 ccm einer 15%igen Lösung von Bariumchlorid = 0,9 g versetzt. Nach dreitägigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag abfiltriert und gewaschen, bis kein Chlorid-ion mehr nachzuweisen ist. Ausbeute 1,1 g = 55%.

Das Salz fluoresziert nicht.

Analysen.

0,1321 g Subst. verbrauchen 6,95 ccm n/10 H_2SO_4 = 7,4% N
0,2106 g „ „ 10,90 ccm „ = 7,3% N

0,2430 g „ geben 0,0814 g $BaSO_4$ = 19,7% Ba
0,0788 g „ „ 0,0271 g „ = 20,2% Ba

	N : Ba
gefunden	4 : 1,1
berechnet	4 : 1

$C_{12}H_8O_5N_2ba \cdot H_2O$ berechnet 8,0% N; 19,92% Ba
gefunden 7,4% N; 19,9 % Ba

theoretisches Molekulargewicht 347.

Produkt der Behandlung mit Säuren.

Darstellung.

Aus dem Natriumsalz durch Eisessig und Versetzen mit Eiswasser.

Eigenschaften.

Das Produkt schmilzt unscharf bei 190°. Es ist in Aceton, Nitrobenzol und Pyridin sehr leicht löslich, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig und Essigester in der Wärme löslich, in Isoamylalkohol, Äther, Benzol und Chloroform kaum löslich, in Wasser und Petroläther völlig unlöslich.

Beim Versuch, diesen Körper zu acetylieren, wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Bromphenylhydrazon.

Darstellung.

1,0 g Natriumsalz werden in 40 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser kalt gelöst, filtriert und mit 1,7 g Bromphenylhydrazin in 5 ccm Eisessig versetzt, dann auf dem Wasserbad erwärmt. Nach zweitägigem Stehen wird vom geringen Rückstand abfiltriert, dann auf Eis gegossen, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0,5 g = 65%.

Zur Prüfung auf unverändertes Hydrazin wird eine Probe mit verd. Schwefelsäure erwärmt und das Filtrat mit Kalilauge versetzt; es entsteht kein Niederschlag!

Eigenschaften.

Der Körper sintert bei 90 –95°, wird bei etwa 160° zähflüssig und zersetzt sich bei 200°.

Er löst sich sehr leicht in Aceton, Eisessig, Essigester und Nitrobenzol, ist löslich in Äthylalkohol und Pyridin, schwer löslich in Äther, Methylalkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Lösungsfarbe ist intensiv rot.

Analysen.

5,199 mg Subst. verbrauchen 1,15 ccm $Hg(NO_3)_2$ = 17,7% Br
$C_{18}H_{16}O_4N_4Br \cdot H_2O$ berechnet 17,76% Br.

Zinkstaubdestillation.

0,5 g freie Säure zusammen mit 1,0 g Natriumsalz werden im Wasserstoffstrom über glühendes Zink destilliert. Ausbeute 0,4 g (= ca. 55%) eines schwach gelblichen Körpers. Schmp. 69°.

Beim Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol werden zwei Fraktionen gewonnen: a) weiße Blättchem vom Schmp. 79°, b) weiße Blättchen vom Schmp. 68—69°; c) durch eine Vakuumsublimation wird aus Fraktion a) ein Körper vom Schmp. 83° gewonnen.

Mischmelzpunkts-Bestimmungen.

Fraktion b) mit Biphenyl:

Schmp. des Biphenyls 70°.

Verhältnis Biphenyl : Fraktion b) = 5 : 1, Schmp. 70°
= 1 : 1, „ 70—71°
= 1 : 5, „ 68—69°

Fraktion c) mit Diphenylenoxyd:

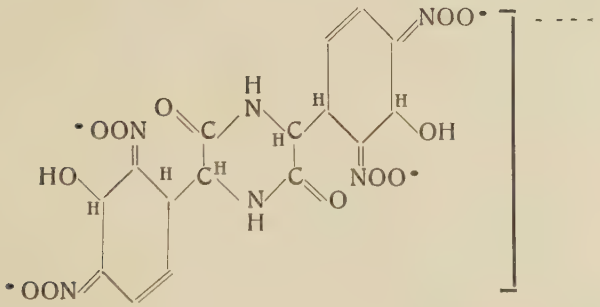
Schmp. des Diphenylenoxyds 86°.

Verhältnis Diphenylenoxyd : Fraktion c) = 5 : 1, Schmp. 86°
= 1 : 5, „ 85°

2,7 g Phenol und 4,8 g m-Dinitrobenzol (entsprechend 10,0 g Natriumsalz) werden gemischt und im Wasserstoffstrom über glühendes Zink destilliert. Es wird nur eine geringe Menge eines gelbbraunen Teeres gewonnen, aus dem kein Kristallisat zu gewinnen ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß aus der Phenol-Dinitrobenzol-Verbindung durch die Zinkstaubdestillation ein Gemisch von Biphenyl und Diphenylenoxyd erhalten wurde, und daß diese Produkte nicht etwa aus den Komponenten allein entstanden sein können — dafür spricht auch schon die hohe Ausbeute von über 50%, die bei einer thermischen Kondensation nicht zu erreichen ist. Die Entstehung von Diphenylenoxyd beweist, daß die Oxogruppe in ortho-Stellung gestanden hat.

8. Verbindung aus m-Dinitrobenzol, Dioxopiperazin und Metall.



Darstellung von Dioxopiperazin.

Nach E. Fischer [69]). 200 g Glykokollesterchlorhydrat in 100 ccm Wasser werden unter Kühlung und Turbinieren mit 115 ccm 11,5 normaler Natronlauge versetzt. Nach 24 Stunden ist die Ausscheidung des Glycinanhydrids beendet. Das abfiltrierte Rohprodukt wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 41,0 g = über 50%.

Darstellung des Natriumsalzes.

1. Ansatz. 2,3 g Dioxopiperazin ($^1/_{50}$ Mol) in 160 ccm 90%igem Alkohol, 7,7 g Natriumhydroxyd ($^{10}/_{50}$ Mol) in 110 ccm 90%igem Alkohol und 6,7 g m-Dinitrobenzol ($^2/_{50}$ Mol) in 100 ccm 96%igem Alkohol werden in der Wärme zusammengegeben. Die Flüssigkeit färbt sich erst nur langsam, dann aber intensiv rot. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur und viertägigem Stehen im Kühlschrank bei —10° wird das Salz abfiltriert, mit abs Alkohol und Äther gewaschen. Der größere Teil fällt erst beim Eindampfen der Mutterlauge im schwachen Vakuum aus. Ausbeute insgesamt 6,9 g = 56%.

2. Ansatz. Bei der zweiten Darstellung wird ein Überschuß an Dinitrobenzol verwandt, um auf jeden Fall beide aktiven Stellen der Methylenverbindung zu besetzen. Aus

5,8 g metallischem Natrium in 110 ccm 90%igem Alkohol ($^5/_{20}$ Mol), 5,7 g Dioxopiperazin ($^1/_{20}$ Mol) und 25,2 g m-Dinitrobenzol ($^3/_{20}$ Mol), zusammen in 550 ccm 85%igen Alkohol werden insgesamt 16,2 g Salz gewonnen. Ausbeute 50% (berechnet auf Dioxopiperazin). Aus dem Waschäther werden beim Eindampfen ca. 6 g m-Dinitrobenzol zurückgewonnen.

Eigenschaften.

Das Salz ist in Wasser mit roter Farbe leicht löslich, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Die wäßrige Lösung bläut Lackmuspapier — im Gegensatz zu Dioxopiperazin, das neutral ist, im Gegensatz auch zu den anderen neutralen Salzen dieser Klasse. Eine Probe aus dem ersten Ansatz wurde darum mit $^1/_{50}$ Schwefelsäure titriert und der Endpunkt durch Tüpfeln auf Lackmus bestimmt:

0,1835 g Salz verbrauchen 14,5 ccm n/50 H_2SO_4 bis zur neutralen Reaktion.

Berechnet waren für ein Äquivalent Schwefelsäure 14,9 ccm. Auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure blieb die Reaktion neutral, um erst nach einem Verbrauch von 28 ccm sauer zu werden; das entspricht etwa 2 Äquivalenten. Das Salz reagiert demnach durch die beiden Iminogruppen basisch.

Das Absorptionsspektrum zeigt in Übereinstimmung mit den anderen Nitrosäuren eine Bande bei 440 mμ (s. Fig. 8).

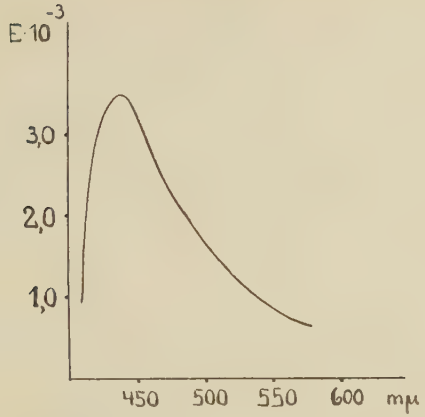
Analysen.

Beim Trocknen zur Analyse trat ein Verlust von 4,7% ein.

1. Ansatz:

5,081 mg geben 0,613 ccm N (24°, 762 mm) = 13,9% N
3,215 mg „ 0,367 ccm N (22°, 765 mm) = 13,3% N

0,1716 g geben 0,0994 g Na_2SO_4 = 18,8% Na
0,1676 g „ 0,0955 g „ = 18,5% Na



Extinktionskurve von m-Dinitrobenzol-Dioxopiperazin-Natrium.

Fig. 8.

N : Na

gefunden 6 : 5

berechnet 6 : 5

$C_{16}H_{14}O_{12}N_6Na_4$. NaOH berechnet 13,68% N; 18,72% Na

gefunden 13,6 % N; 18,65% Na

theoretisches Molekulargewicht 614,2.

2. Ansatz:

3,770 mg Subst. geben 0,404 ccm N (25°, 774 mm) = 12,5% N

0,1499 g „ 0,0968 g Na_2SO_4 = 20,9% Na

0,1450 g „ 0,0927 g „ = 20,7% Na

N : Na

gefunden 6 : 5,9

berechnet 6 : 6

$C_{16}H_{14}O_{12}N_6Na_4 \cdot 2$ NaOH berechnet 12,8% N; 21,10% Na

gefunden 12,5% N; 20,8 % Na

Derivate.

Bariumsalz.

Darstellung.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes wird mit überschüssiger Bariumchloridlösung versetzt; nach einem Tag wird der braune Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis die Prüfung des Filtrates, auf Barium-ion und Chlorid-ion negativ ist.

Analyse.

0,1096 g Substanz geben 0,0680 g $BaSO_4$ = 36,5% Ba
$C_{16}H_{14}O_{12}N_6Ba_2$ berechnet 36,29% Ba
theoretisches Molekulargewicht 756,9.

Silbersalz.

Darstellung.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes aus dem 2. Ansatz wird mit einem Überschuß an Silbernitratlösung versetzt und der schwarzbraune, schwer filtrierbare Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Chlorid-ion mehr zeigt.

Analyse.

0,3939 g Subst. verbr. 20,4 ccm n/10 Rhodanidlsg. = 55,9% Ag
$C_{16}H_{14}O_{12}N_6Ag_4 \cdot 2\ AgOH$ berechnet 55,63% Ag
theoretisches Molekulargewicht 1163,5.

Versuch einer Kondensation mit Nitrobenzol.

9. Verbindung aus Nitrobenzol, Phenol und Alkali.

Darstellung des Natriumsalzes.

10,0 g Phenol (ca. $^1/_{10}$ Mol) werden in 30 ccm abs. Alkohol warm gelöst, dazu werden 2,5 g metallisches Natrium (ca. $^1/_{10}$ Mol) und 13,0 g Nitrobenzol (ca. $^1/_{10}$ Mol) unter Schütteln in kleinen Portionen gegeben. Die Lösung

wird intensiv rot. Da beim Stehen im Eisschrank und auch auf Zusatz von Äther u. a. nichts ausfällt, wird auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich an der Oberfläche rote Nadeln zu bilden beginnen. Dann wird erkalten lassen und die ausgeschiedene tiefrote Masse auf Ton getrocknet. Beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator wurde der Körper orangegelb.

Eigenschaften.

Die Verbindung ist äußerst unbeständig; sie wird bald gelb. Man sieht dann anfangs zahlreiche rote Nadeln zwischen anderen, die aber nicht zu isolieren sind und auch bald verschwinden. Die wäßrige Lösung fluoresziert blau, auf Zugabe von Säure blaugrün.

Bei Versuchen, das Salz sofort zu analysieren, kamen wechselnde Werte heraus, die aber einen Körper aus einem Molekül Nitrobenzol, einem Molekül Aceton und einem bis zwei Molekülen Natrium vermuten lassen.

---

b) Qualitative Verſuche.

1. Aktive Methylen- und Methinverbindungen.

Es reagieren positiv: Benzalacetophenon, Dibrombenzylacetophenon, Dibenzylketon, Cyclohexylidencyclohexanon, Hydrochinotoxin.

Acetessigester (Goswami, Shaha und Mukerjee[20]) und Kreatinin (Bittó[16]) reagieren mit m-Dinitrobenzol positiv, nach den genannten Autoren sollen sie negativ reagieren.

Daß Antipyrin gegen m-Dinitrobenzol negativ reagiert (Péronnet und Truhaut[18]), kann ich bestätigen, mit Pikrinsäure tritt ebenfalls keine Reaktion ein.

Chinon reagiert negativ.

2. Andere Körper mit leicht beweglichen Wasserstoffatomen.

Es reagieren negativ: Phtalimidkalium, p-Toluosulfamid, 6-Chlor-pyridino-3,4-triazol, 5-Brom-pyridino-3,4-triazol.

3. Versuche mit Phenolen.

Phenol gibt mit Nitrobenzol, Dinitrobenzol, 2,4-Dinitroanisol Rotfärbung. p-Chlorphenol reagiert mit Pikrinsäure positiv. Phloroglucin reagiert negativ.

4. Versuche mit sekundären Alkoholen.

Cyclohexanol gibt mit Pikrinsäure und m-Dinitrobenzol intensive Rotfärbung, Glycerin wird mit Pikrinsäure tiefdunkelrot, Benzoin gibt eine schwach positive Reaktion (nach Sasaki[13]) schwach positiv, nach Weise und Tropp[11]) und Goswami, Shaha und Mukerjee[20]) negativ). Benzhydrol und Mandelsäure reagieren negativ.

5. Versuche mit Nitrokörpern.

Mit Cyclohexanon u. ä. Verbindungen geben Rotfärbung: p-Nitrochlorbenzol, p-Nitrobrombenzol, 2-Chlor-5-Nitropyridin, p-Dinitrobenzol (s. Anm.) γ-Dinitrophenol, 3,5-Dinitroanisol, 3,5 Dinitrobenzoesäure, 2,4-Dinitrophenetol, 2,4-Dinitro-1,5-phenylendiamin, 1,2,4-Bromdinitrobenzol, 1,5-Dibrom-2,4-dinitrobenzol.

Negativ reagieren: 2,6-Dichlor-p-nitrophenol, 2,5-Dichlor-p-nitranilin, 3-Nitropyridon.

Mit Alkalien allein, ohne Methylenverbindung, geben Rotfärbung: m-Nitroacetophenon, 3-Nitro-4-Hydrazino-pyridin, 1,2,4-Dinitranilin und Derivate, 2-Chlor-3,5-Dinitrobenzoesäure, 2-Amino-4,5-Dinitroanisol.

Anm. Nach Szécsényi-Nagi[50]) soll p-Dinitrobenzol mit Aceton keine Reaktion geben; ich fand mit Cyclohexanon, Aceton, Benzylcyanid positive Reaktion.

Da nach Meisenheimer[36]) Nitrobenzol nicht reagieren soll, wurden damit Versuche unternommen. Es reagierte bei Zimmertemperatur bei einigem Stehen mit Cyclohexanon, Aceton, Phenol positiv. Nitrobenzol mit Benzylcyanid und metallischem Natrium wird in der Kälte sofort tief violett!

6. Reaktionen von Nitrokörpern mit ungesättigten Verbindungen.

Zur Untersuchung, ob es sich bei der Kondensation um eine Anlagerung des Nitrokörpers an eine Doppelbindung handelt, wurden einige Verbindungen untersucht.

Negativ reagieren Styrol (nach Weise und Tropp[11])), ferner Benzonitril, Phenylpropiolsäureester, Phenylpropiolsäureamid.

Phenylpropiolsäurenitril wird mit Pikrinsäure oder m-Dinitrobenzol und Lauge rot, mit p-Dinitrobenzol erfolgt keine Reaktion. Das Kaliumsalz der Verbindung mit m-Dinitrobenzol wurde dargestellt; es ist aber offenbar nicht dem hier untersuchten Verbindungstyp zuzurechnen.

Versuche mit organischen Basen als Kondensationsmittel.

Zu 3,4 g Piperidin (ca. $^{8}/_{200}$ Mol) in 25 ccm Äther werden unter Luftabschluß 1,9 g Cyclohexanon (ca. $^{1}/_{200}$ Mol) in 10 ccm Äther und 1,2 g Pikrinsäure (ca. $^{1}/_{200}$ Mol) in 75 ccm Alkohol gegeben. Die gelbe Lösung wird nach drei Tagen auf dem Wasserbad erwärmt und dabei schließlich rot, auf Zusatz von Äther fällt nichts aus. Im Eisschrank fällt ein gelber Körper aus, der sich als Piperidin-Pikrat erweist. — Pyridin, Tetrahydrochinolin, Benzylamin, Äthylanilin bewirken ebenfalls keine Reaktion; dies glückt offenbar nur mit anorganischen Basen.

Zusammenfassung.

Durch Kondensation von Nitrokörpern mit aktiven Methylenverbindungen und Alkalihydroxyd wurden neun Verbindungen mit zahlreichen Derivaten vom Typ der Jaffé-schen Kreatinin-Pikrinsäure-Verbindung hergestellt. Die bekannte Farbreaktion wurde u. a. auch auf einwertige Phenole ausgedehnt und eine Phenol-m-Dinitrobenzol-Natrium-Verbindung quantitativ untersucht. Dabei ergab sich die interessante Tatsache, daß das Phenol in der Ketoform reagiert hatte. Es wurde hier ebenfalls wie von andern Farbsalzen ein Bromphenylhydrazon hergestellt. Diese Hydrazone widerlegen die von andern Autoren vorgeschlagene Enolform. Aus theoretischen Überlegungen heraus wurden die von Greenwald, Anslow und King, Jackson und Earle, Reissert angegebenen Formulierungen widerlegt und statt dessen als einzige Kondensationsmöglichkeit eine einfache Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung vorgeschlagen. Dies wurde dann durch eine Zinkstaubdestillation bewiesen, bei der der zugrundeliegende Kohlenwasserstoff, in diesem Falle Biphenyl, erhalten wurde. Weiterhin wurde die Absorption einiger Verbindungen und eines Anlagerungsproduktes von metallischem Natrium an s-Trinitrobenzol quantitativ ausgemessen und Übereinstimmung mit den Kurven der konjugierten aci-Nitrogruppe nach Hantzsch gefunden.

LITERATUR.

1. Jaffé, Z. physiol. Ch. *10*, 390 (1886).
2. Greenwald u. Groß, Journ. Biol. Chem. *59*, 601 (1924).
3. Greenwald, Journ. Am. Chem. Soc. *47*, 1443 (1925).
4. „ „ *47*, 2620 (1925).
5. „ „ *50*, 1469 (1928).
6. „ Journ Biol. Chem. *77*, 539 (1928).
7. „ „ *80*, 103 (1929).
8. „ „ *86*, 333 (1930).
9. Beck, Z. Unters. Lebensm. *58*, 409 (1929).
10. Anslow u. King, Journ. Chem. Soc. *1929*, 1210.
11. Weise und Tropp, Z. physiol. Ch. *178*, 125 (1928).
12. Reissert, Ber. *37*, 831 (1904).
13. Sasaki, Biochem. Z. *114*, 63 (1921).
14. Janovsky, Ber. *19*, 2158 (1886).
15. „ Ber. *24*, 971 (1891).
16. Bittó, Ann. *269*, 377 (1892),
17. Willgerodt, Ber. *25*, 608 (1892).
18. Péronnet und Truhaut, J. Pharm. chim. (8) *18*, (125) 339 (1934), ref. Chem. Zentr.-Bl. 1934, I, 2167.
19. Bose, Current Sci. *2*, 427 (1934), ref. C 1935 I 118.
20. Goswami, Shaha u. Mukerjee, J. Indian chem. Soc. *11*, 773 (1934).
21. Lobry de Bruyn, Rec. des trav. chim. Pays Bas *14*, 89 (1895).
22. „ „ „ *23*, 39 (1904).
23. Jackson, Am. Chem. Journ. *11*, 97 (1889).
24. „ und Moore, „ *12*, 7 (1890).
25. „ „ „ *12*, 164 (1890).
26. „ „ *12*, 307 (1890).
27. „ und Ittner, Ber. *28*, 3063 (1895).
28. „ und Soch, Am. Chem. Journ. *18*, 133 (1896).
29. „ und Ittner „ *19*, 199 (1897).
30. „ und Boos „ *20*, 444 (1898).
31. „ „ *21*, 424 (1899).
32. „ und Gazzolo „ *23*, 376 (1900).
33. „ und Earle „ *29*, 89 (1903).
34. „ „ „ *29*, 214 (1903).

35. Meisenheimer, Ann. *323*, 205 (1902).
36. „ und Connerade, Ann. *330*, 133 (1903).
37. „ „ *355*, 249 (1907).
38. „ und Witte, Ber. *36*, 4164 (1903).
39. „ Ber. *36*, 4174 (1903).
40. Busch und Kögel, Ber. *43*, 1549 (1910).
41. Giua, Gaz. chim. it. *45* II 361 (1915).
42. Graul und Hantzsch, Ber. *31*, 2854 (1898).
43. Hantzsch und Kissel, Ber. *32*, 3137 (1899).
44. „ Ber. *40*, 1523 (1907).
45. „ und Picton, Ber. *42*, 2119 (1909).
46. „ und Voigt, Ber. *45*, 85 (1912).
47. „ und Hein Ber. *52*, 493 (1919).
48. Baudisch, Ber. *49*, 1162 (1916).
49. Abderhalden, Z. physiol. Ch. *139*, 181 (1924).
50. Liebermann, Ber. *31*, 2903 (1898).
51. „ Ber. *32*, 260 (1899).
52. Sachs und Craveri, Ber. *38*, 3685 (1905).
53. Linneweh, Klin. Wschr. *1934*, 589.
54. Stieglitz, Am. Chem. Journ. *13*, 38 (1891).
55. Abderhalden, Handbuch biol. Arb.-meth. Abt. I, Teil 7, 891.
56. Zimmermann, Z. physiol. Ch. *233*, 257 (1935).
57. Borsche, Ber. *42*, 607 (1909).
58. Christensen, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. *25*, 256 (1915).
59. Mohler und Helberg, Z. Unters. Lebensm. *68*, 254 (1934).
60. Pirsch, Ber. *65*, 862 (1932).
61. „ Ber. *66*, 1694 (1933).
62. Weizmann, Yofe und Kirzon, Z. physiol. Ch. *192*, 70 (1930).
63. Vieböck, Ber. *63*, 2818 (1930).
64. Oesterlin, Ang. Ch. 673, *45* (1932).
65. Meyer, Ber. *29*, 848 (1896).
66. Garland und Reid, J. Am. Chem. Soc. *47*, 2333 (1925).
67. Sudborough, Chem. Soc. 71, *1897*.
68. Apitzsch, Ber. *37*, 1429 (1904).
69. Fischer, Ber. *39*, 2930 (1906).

Lebenslauf.

Am 19. August 1910 wurde ich, Wilhelm Zimmermann, in Köln geboren. Ich bin evangelischen Bekenntnisses. Meine Eltern sind Oberpostinspektor Emil Zimmermann und Frau Luise geb. Popp. Nach vier Volksschuljahren in Köln-Nippes besuchte ich drei Jahre lang das Realgymnasium in Köln-Nippes, dann nach der Versetzung meines Vaters zwei Jahre die Höhere Schule in Engelskirchen im Bergischen Land, schließlich vier Jahre das Realgymnasium in Köln-Deutz, wo ich am 21. Februar 1929 die Reifeprüfung bestand. Danach studierte ich vom S.-S. 29 bis zum W.-S. 30/31 in Bonn Chemie, Physik, Mathematik, dann im S.-S. 31 und W.-S. 31/32 in Wien Chemie und Physik, darauf vom S.-S. 32 bis zum S.-S. 34 in Bonn Chemie und Medizin. In dieser Zeit bestand ich das erste chemische Verbandsexamen, den ersten Teil der ärztlichen Vorprüfung und das zweite chemische Verbandsexamen. Noch im S.-S. 34 ging ich nach Hamburg, um in der chemischen Abteilung des Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten meine Doktorarbeit bei Herrn Dr. Weise zu machen. Gleichzeitig habe ich Medizin weiter studiert und am 1. Juli 1935 das Physikum bestanden. Eine von mir aufgefundene Farbreaktion der Sexualhormone habe ich im Juni 1935 in der Zeitschrift für physiologische Chemie veröffentlicht. Mündliche Prüfung: 19. und 20. Februar 1936.